

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-131898

(P2002-131898A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004	5 0 4 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 63 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-327424 (P2000-327424)

(22) 出願日 平成12年10月26日 (2000. 10. 26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線組成物

(57) 【要約】

【課題】超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、塗布均一性、定在波が改善されたポジ型感放射線組成物を提供すること。

【解決手段】A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 有機塩基性化合物、(D) 溶剤、及び(E) 活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤を含有し、且つ

(E) 成分である界面活性剤の含有量が、ポジ型感放射線組成物に対して、50～5000ppmの範囲であることを特徴とするポジ型感放射線組成物。

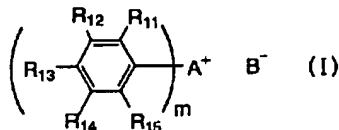
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂、(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)有機塩基性化合物、(D)溶剤、及び(E)活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤を含有し、且つ(E)成分である界面活性剤の含有量が、ポジ型感放射線組成物に対して、50～5000ppmの範囲であることを特徴とするポジ型感放射線組成物。

【請求項2】(A)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂、(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)有機塩基性化合物、(D)溶剤、及び(E)分子中にフッ素化アルキル基を有し、活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤を含有し、且つ(E)成分である界面活性剤の含有量が、ポジ型感放射線組成物に対して、50～5000ppmの範囲であることを特徴とするポジ型感放射線組成物。

【請求項3】(E)成分の界面活性剤が一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型感放射線組成物。

【化1】



一般式(I)中、 $R_{11} \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐又は環状アルキル基、直鎖、分岐又は環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_0$ を表す。 R_0 は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、またはアリール基を表す。 A^+ は、 S^+ 又は I^+ を表す。 m は2又は3を表す。 B^- は、分子中にフッ素原子を5～50個含有するアニオンを表す。

【請求項4】一般式(I)の中で B^- は、分子中にフッ素原子を5個～50個含有するカルボネートであることを特徴とする請求項3に記載のポジ型感放射線組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の2種ある。ポジ型フォトレジスト感光

性組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0003】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym.Eng.Sci.,23巻、1012頁(1983);ACS.Sym.242巻、11頁(1984);Semiconductor World 1987年、11月号、91頁;Macromolecules,21巻、1475頁(1988);SPIE,920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0004】これらポジ型化学増幅レジストは、上述したように、超微細加工が可能な光源の短波長化に有効な

系となり得るものであるが、さらに解像力の向上、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性の改善が求められている。特開平6-242606号公報には、光酸発生剤として塩基性スルホニウム化合物が記載され、特開平7-333844号公報には光酸発生剤として塩基性ヨードニウム化合物が記載されている。また、特開平11-125907号には、光酸発生剤として、カルボン酸を発生する化合物と、カルボン酸以外の酸を発生する化合物とを用いることが記載されている。特開平8-27094号は、炭素数6以上のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤を使用し、溶解性、塗布性、プロファイルの改良を試みている。しかしながら、上記の技術においても、塗布均一性、定在波等の点で改善が望まれていた。塗布均一性とは、レジスト組成物をウエハ上に製膜したとき、塗布ムラや異物がなく、膜表面が平坦かつ均一なことである。また、定在波とは、膜への入射光と基板からの反射光との干渉によって形成されたレジストパターンの側壁が凹凸する現象である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィ技術にあって、塗布均一性、定在波が改善されたポジ型感放射線組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成のポジ型レジスト組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

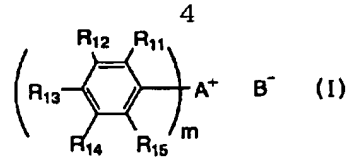
(1) (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 有機塩基性化合物、(D) 溶剤、及び(E) 活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤を含有し、且つ(E) 成分である界面活性剤の含有量が、ポジ型感放射線組成物に対して、50～5000ppmの範囲であることを特徴とするポジ型感放射線組成物。

(2) (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 有機塩基性化合物、(D) 溶剤、及び(E) 分子中にフッ素化アルキル基を有し、活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤を含有し、且つ(E) 成分である界面活性剤の含有量が、ポジ型感放射線組成物に対して、50～5000ppmの範囲であることを特徴とするポジ型感放射線組成物。

(3) (E) 成分の界面活性剤が一般式(I)で表されることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型感放射線組成物。

【0007】

【化2】



【0008】一般式(I)中、R₁₁～R₁₅は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐又は環状アルキル基、直鎖、分岐又は環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -S-R₀を表す。R₀は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、またはアリール基を表す。A⁺は、S⁺又はI⁺を表す。mは2又は3を表す。B⁻は、分子中にフッ素原子を5～50個含有するアニオンを表す。

(4) 一般式(I)の中でB⁻は、分子中にフッ素原子を5個以上50個以下含有するカルボネートであることを特徴とする(3)に記載のポジ型感放射線組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、まずこれらポジ型感光性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

【0010】〔1〕活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤((E)成分)

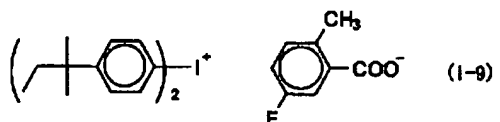
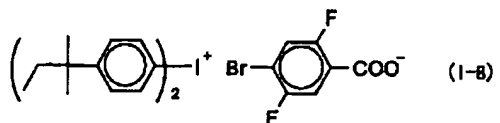
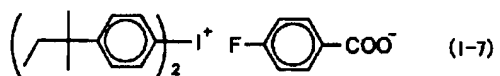
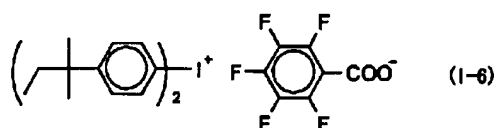
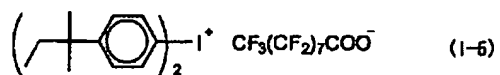
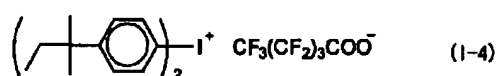
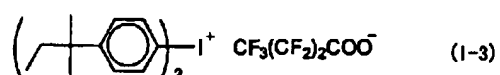
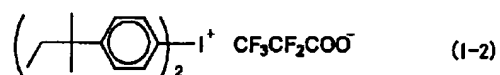
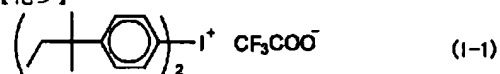
(E)成分は、活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤であるかぎり限定されないが、好ましくは、分子中にフッ素化アルキル基を有し、活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤である。ここで消色とは、放射線の照射によって化合物の構造が変化することに基づき、放射線の照射の前後で、化合物の放射線の吸収量が減少することをいう。分子中にフッ素化アルキル基を有し、活性光線または放射線の照射により消色する界面活性剤は、フッ素化アルキル基をアニオン部分に有することが好ましい。フッ素化アルキル基としては、炭素数5～20、フッ素原子数10～45が好ましく、例えば、パーフルオロドデシル基が挙げられる。

【0011】(E)成分として、特に上記一般式(I)で表される界面活性剤が好ましい。一般式(I)中、R₁₁～R₁₅の直鎖、分岐又は環状アルキル基としては、一般的に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、トール基等が挙げられる。R₁₁～R₁₅の直鎖、分岐又は環状アルコキシ基としては、一般的に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。R₀の直鎖、分岐又は環状アルキル基としては、一般的に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、トール基等が挙げられる。R₀のアリール基としては、一般的に炭素数6～15、好ましくは炭素数6～10、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基等が挙げられる。

B⁻が有するフッ素原子数は、5～50の範囲が好ましく、9～30の範囲がより好ましい。また、B⁻は、カルボネートであることが好ましい。A⁺は、S⁺が好ましい。mは、3が好ましい。(E)成分としての界面活性剤の添加量は、ポジ型感放射線組成物に対して、好ましくは50～5000ppmの範囲である。50ppm未満であると、塗布均一性、プロファイルが特に悪くなる傾向があり、5000ppmを超えると塗布均一性、プロファイルが劣化する傾向がある。以下に、(E)成分としての界面活性剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

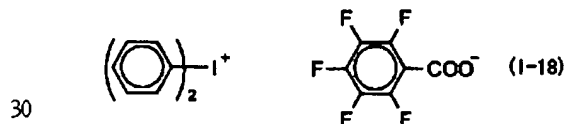
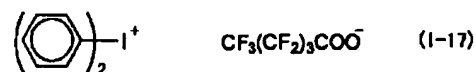
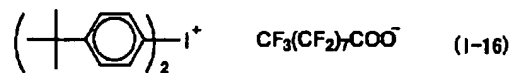
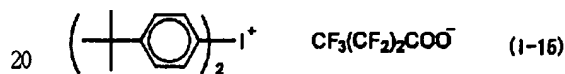
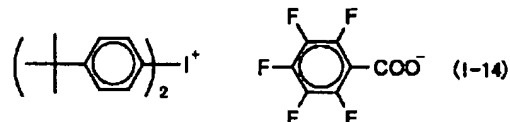
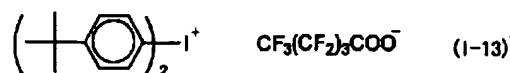
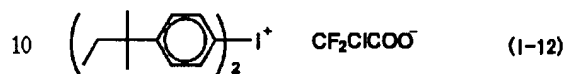
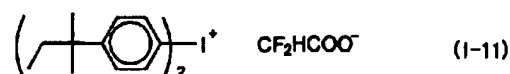
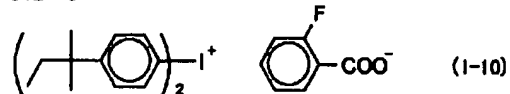
【0012】

【化3】



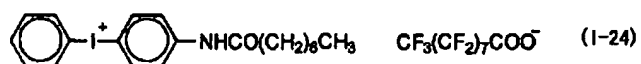
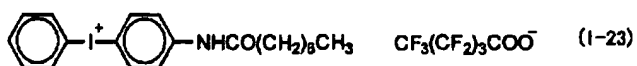
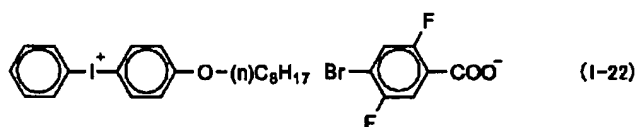
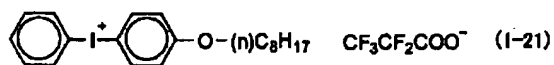
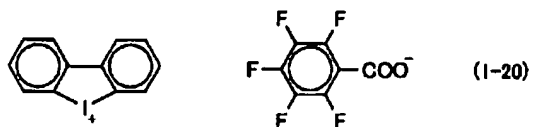
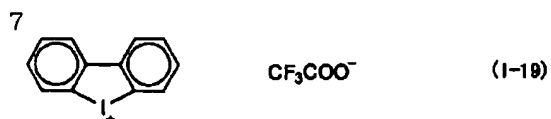
【0013】

【化4】



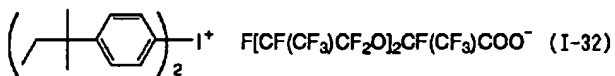
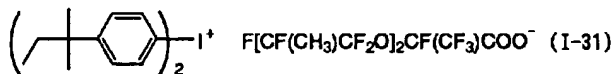
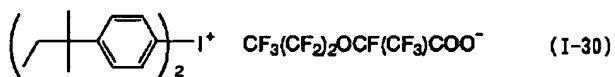
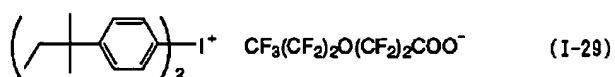
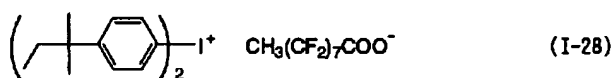
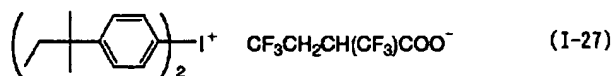
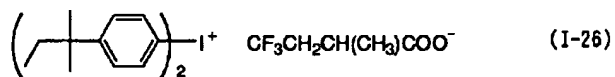
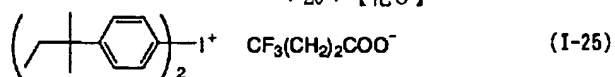
【0014】

【化5】



【0015】

* 20 * 【化6】

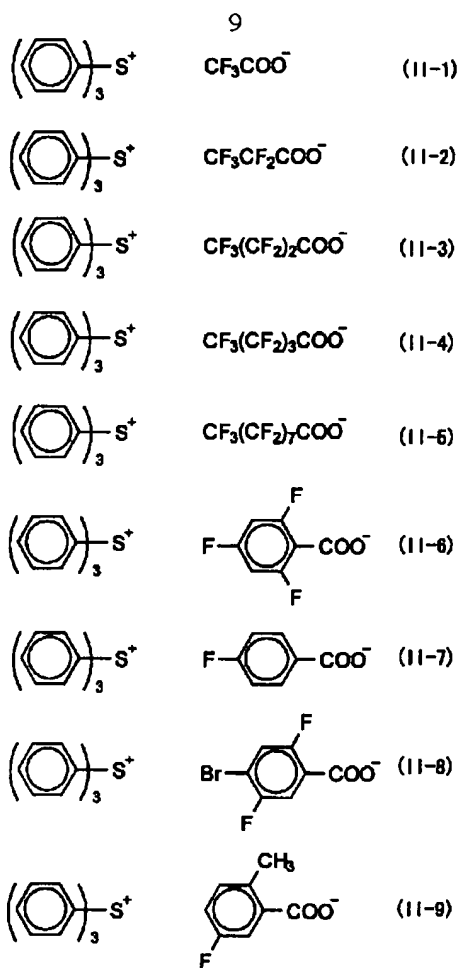


【0016】

【化7】

(6)

特開2002-131898

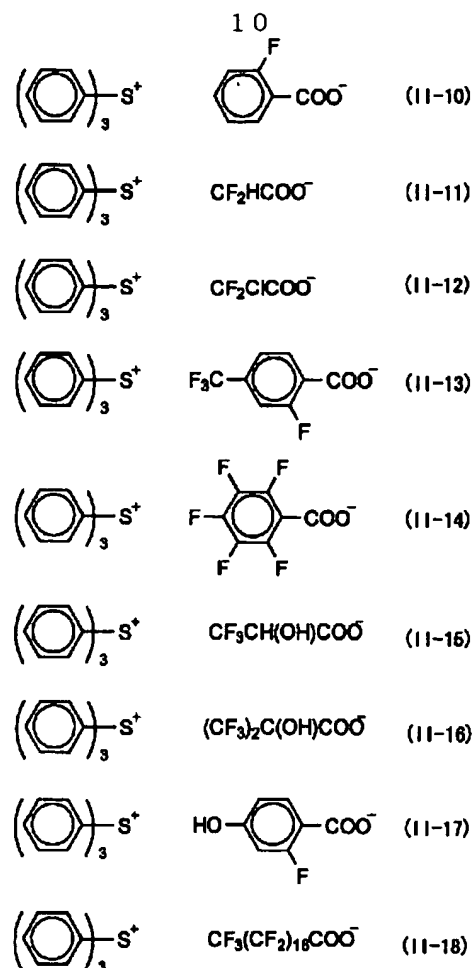


【0017】

【化8】

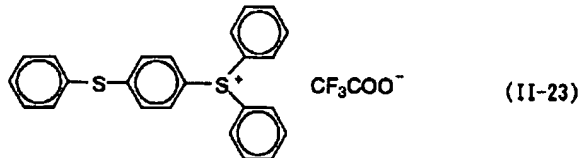
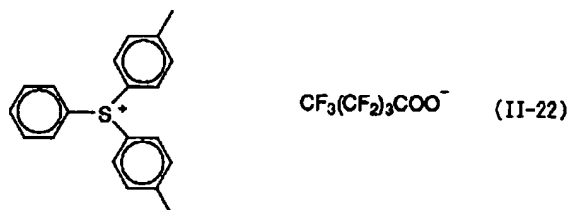
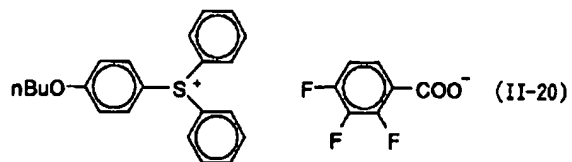
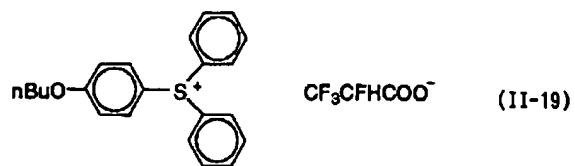
10

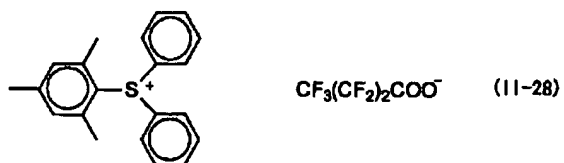
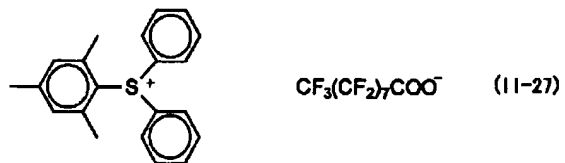
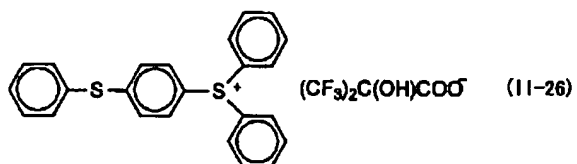
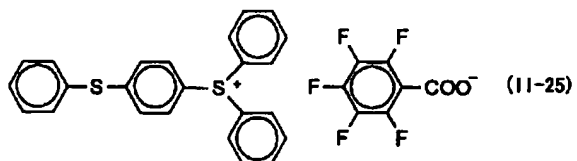
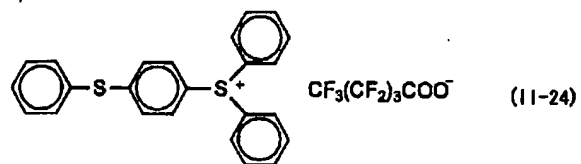
20



【0018】

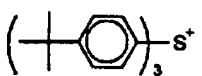
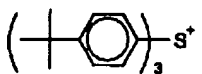
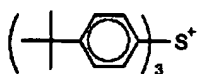
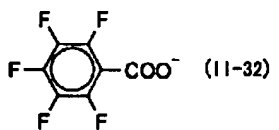
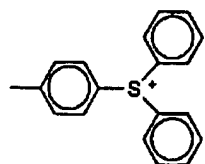
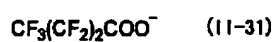
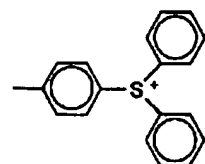
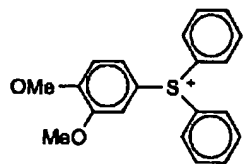
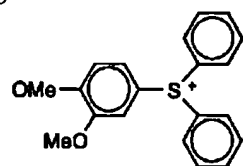
30 【化9】

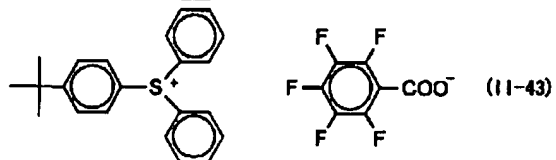
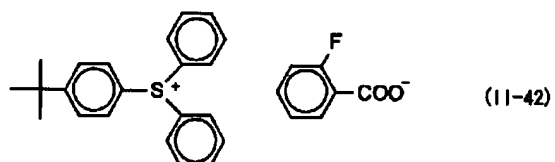
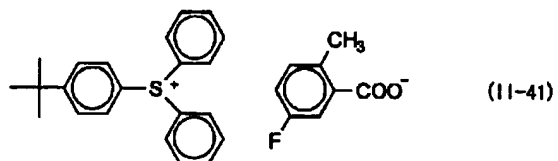
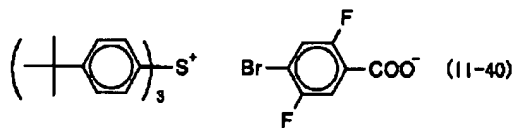
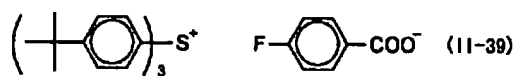
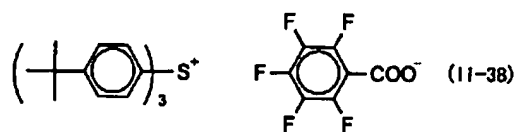
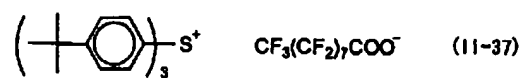
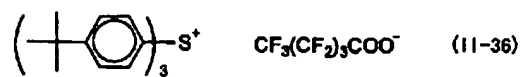


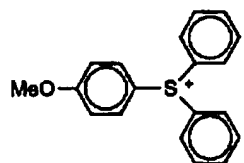
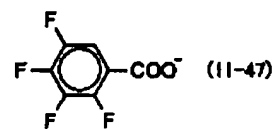
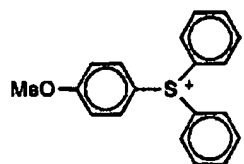
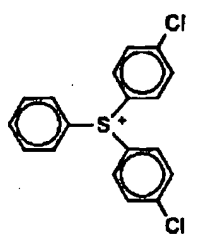
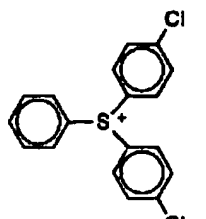
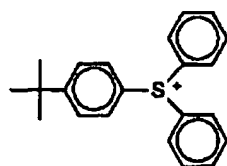


【0020】

* * 【化11】

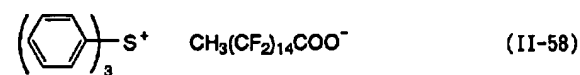
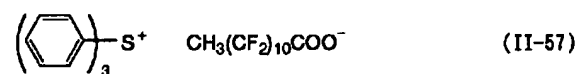
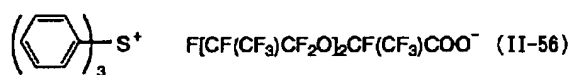
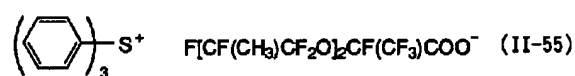
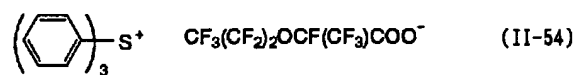
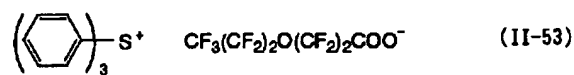
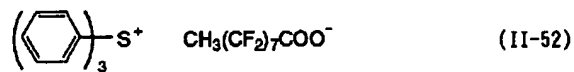
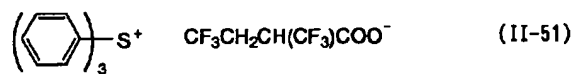
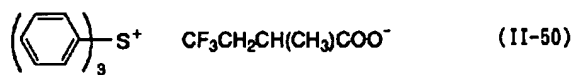
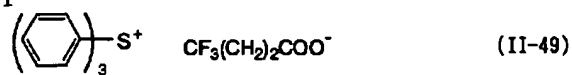






2 1

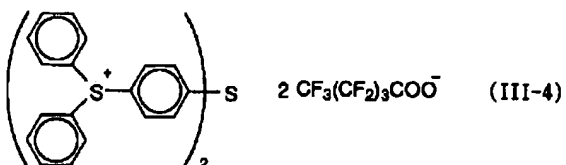
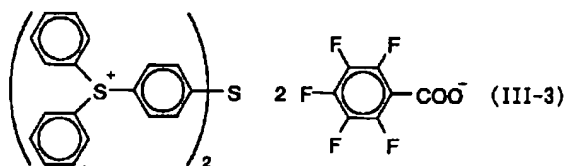
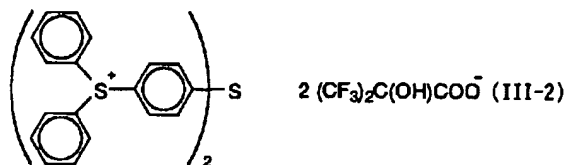
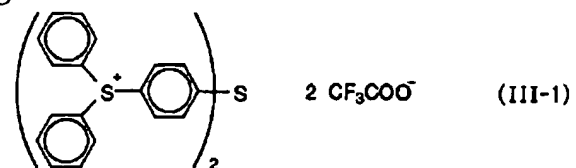
2 2



【 0 0 2 4 】

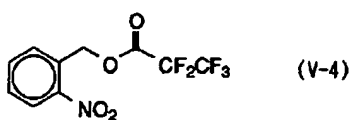
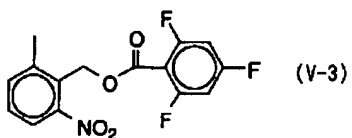
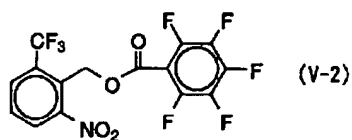
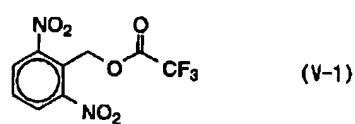
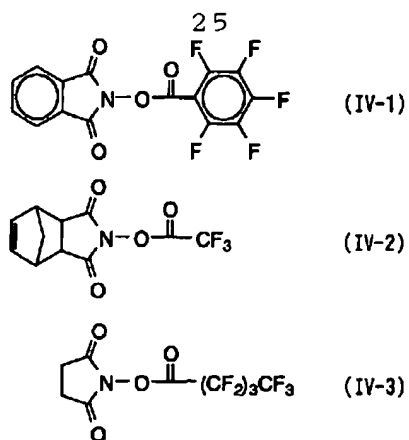
* * 【 化 1 5 】

23



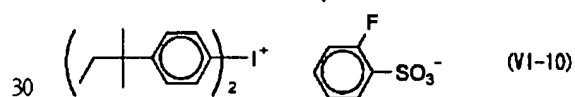
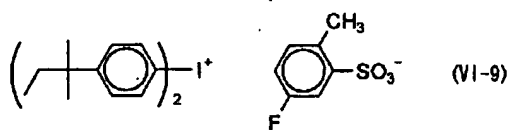
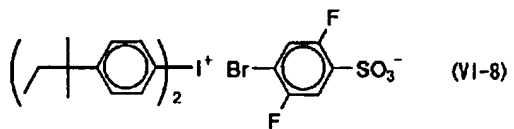
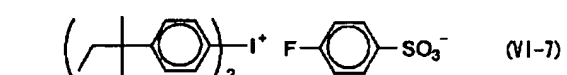
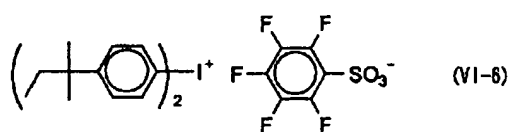
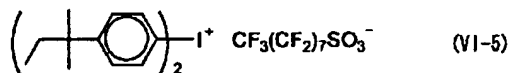
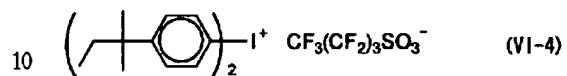
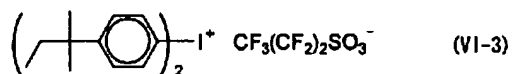
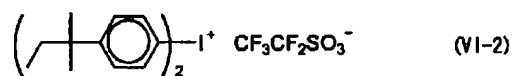
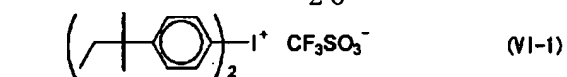
【0025】

【化16】



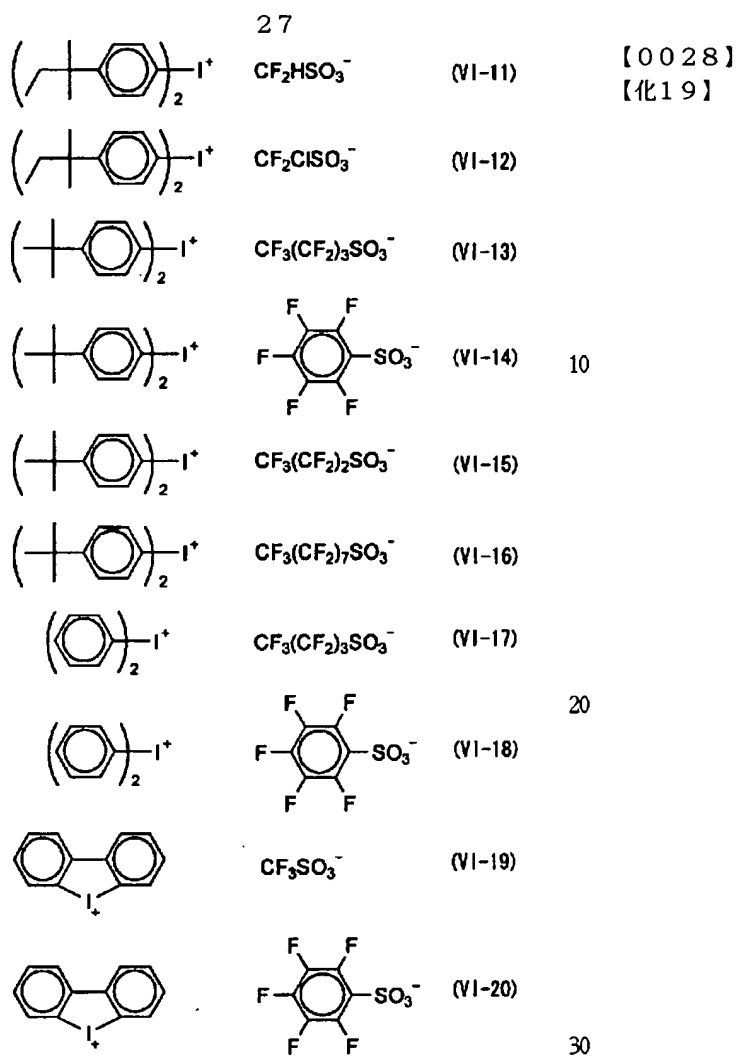
【0026】

【化17】

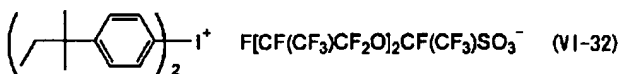
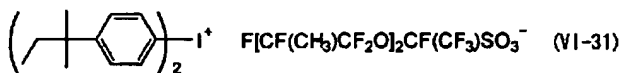
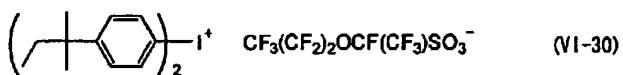
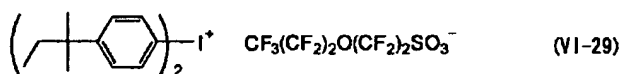
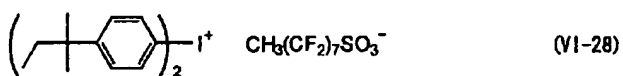
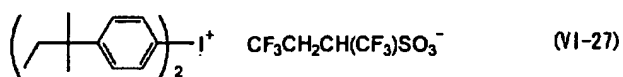
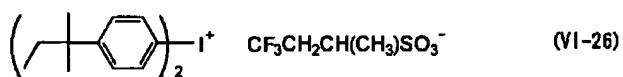
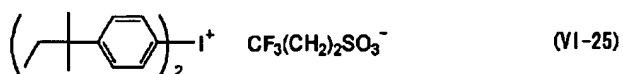
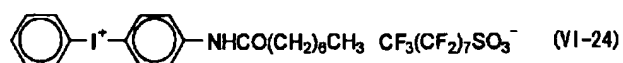
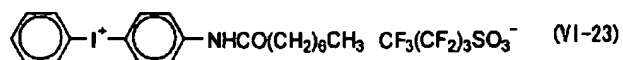
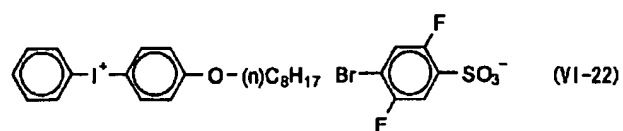
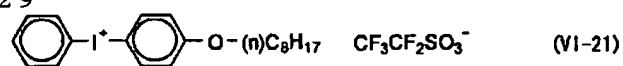


【0027】

【化18】



29

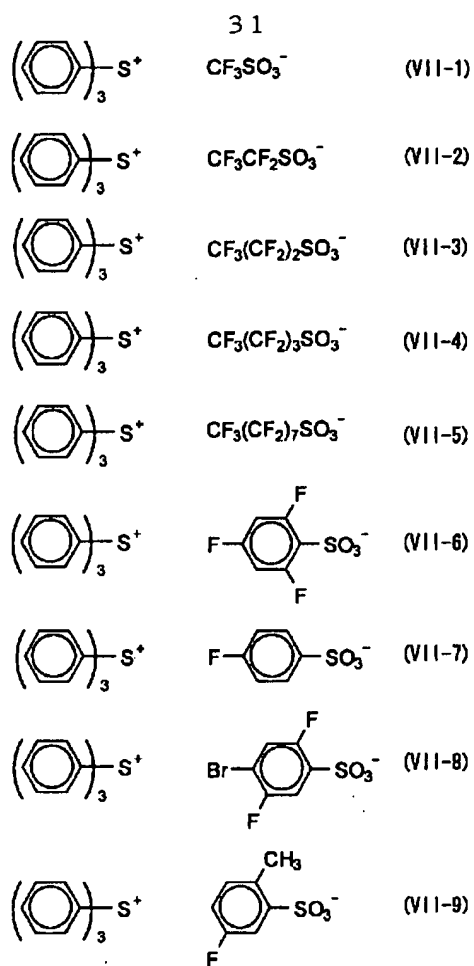


【0029】

【化20】

(17)

特開2002-131898



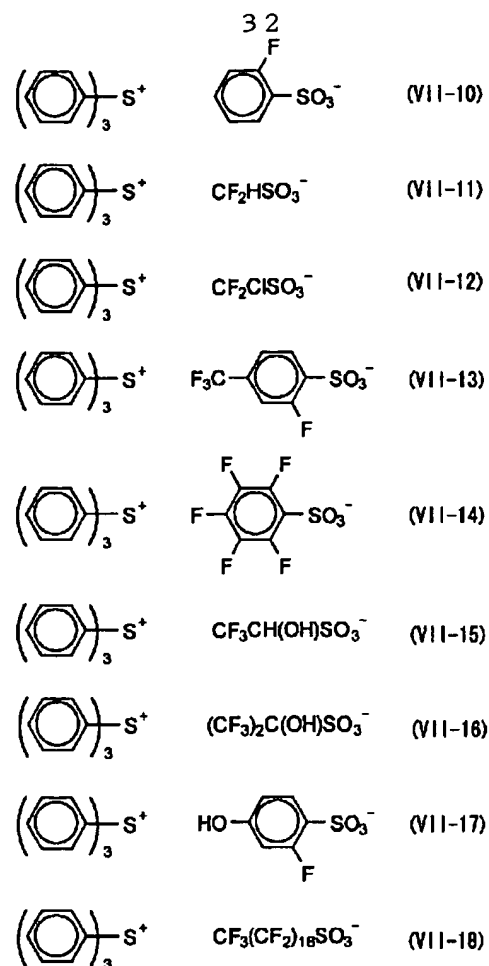
【0030】

【化21】

10

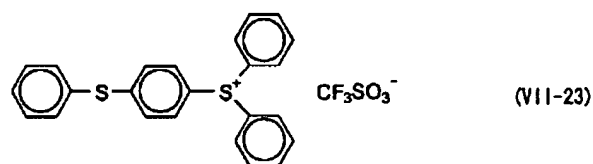
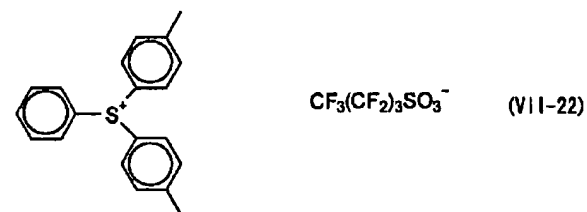
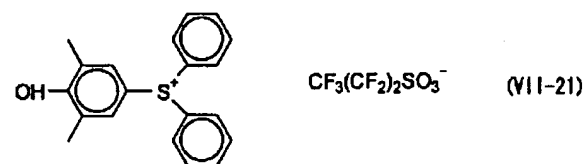
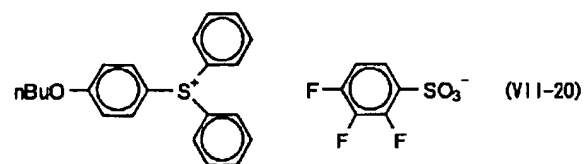
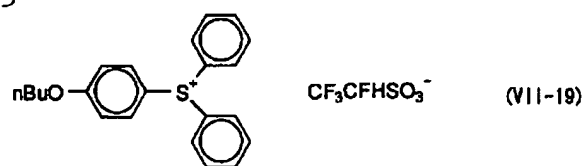
20

30



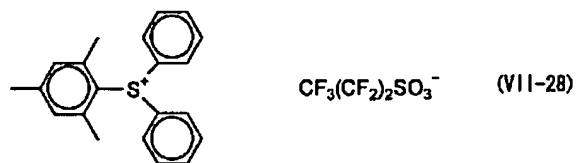
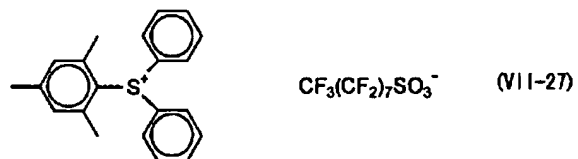
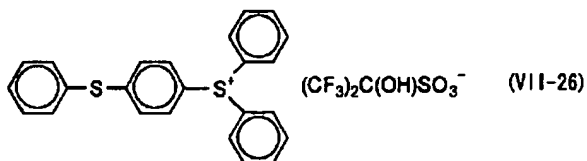
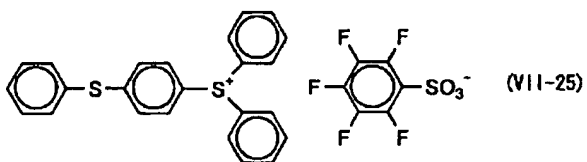
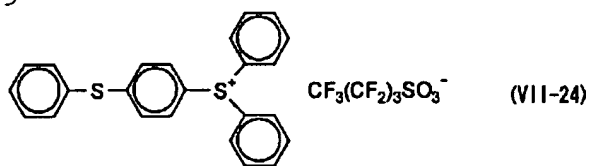
【0031】

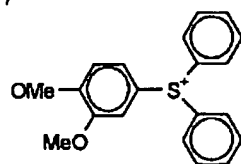
【化22】



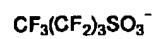
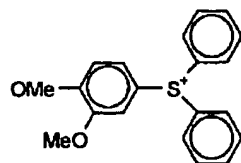
【0032】

* 30 * 【化23】

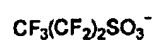
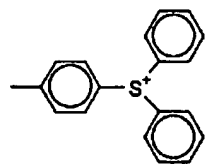




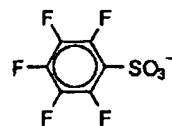
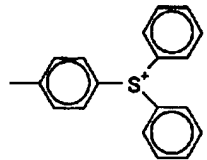
(VII-29)



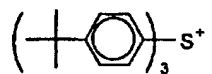
(VII-30)



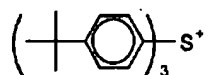
(VII-31)



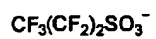
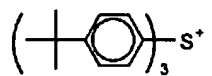
(VII-32)



(VII-33)



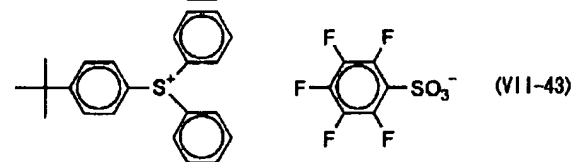
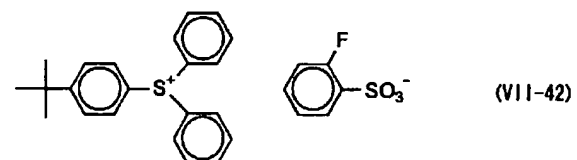
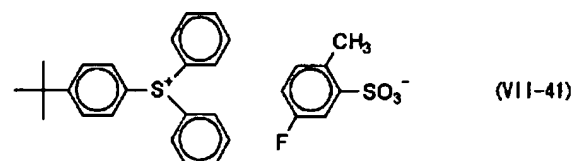
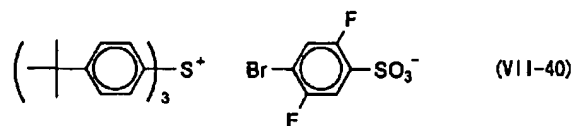
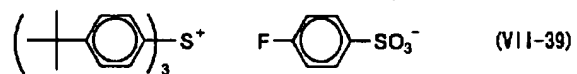
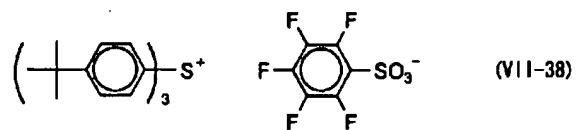
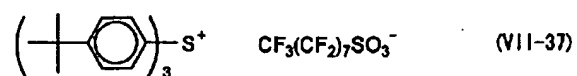
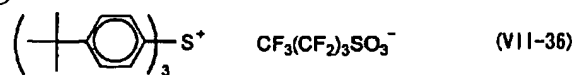
(VII-34)

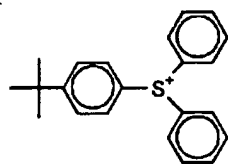


(VII-35)

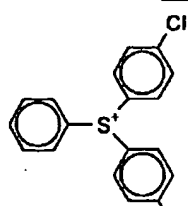
【0034】

* * 【化25】

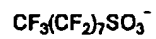
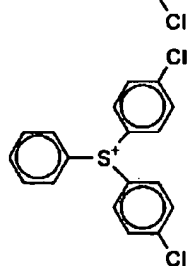




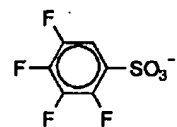
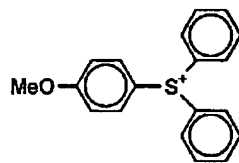
(VII-44)



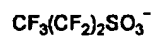
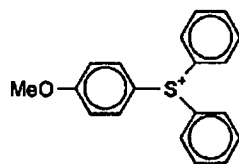
(VII-45)



(VII-46)



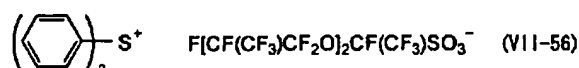
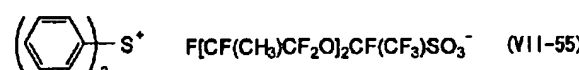
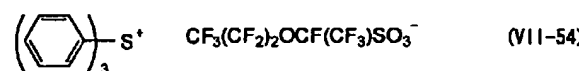
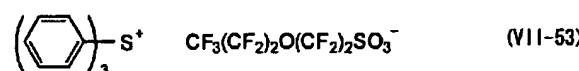
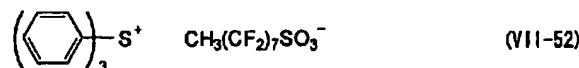
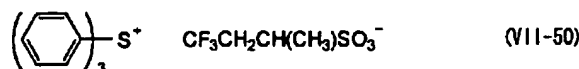
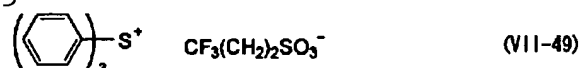
(VII-47)



(VII-48)

43

44



【0037】成分(E)の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0038】上記(E)成分である、一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものをを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0039】〔2〕光酸発生剤(B)成分)

光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光*

* (400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0040】また、その他の併用し得る光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物も併用することができる。

【0041】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al., Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al., J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も併用することができる。

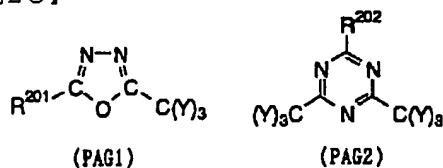
【0042】上記光酸発生剤の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG 1)で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式(P

AG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0043】

【化28】

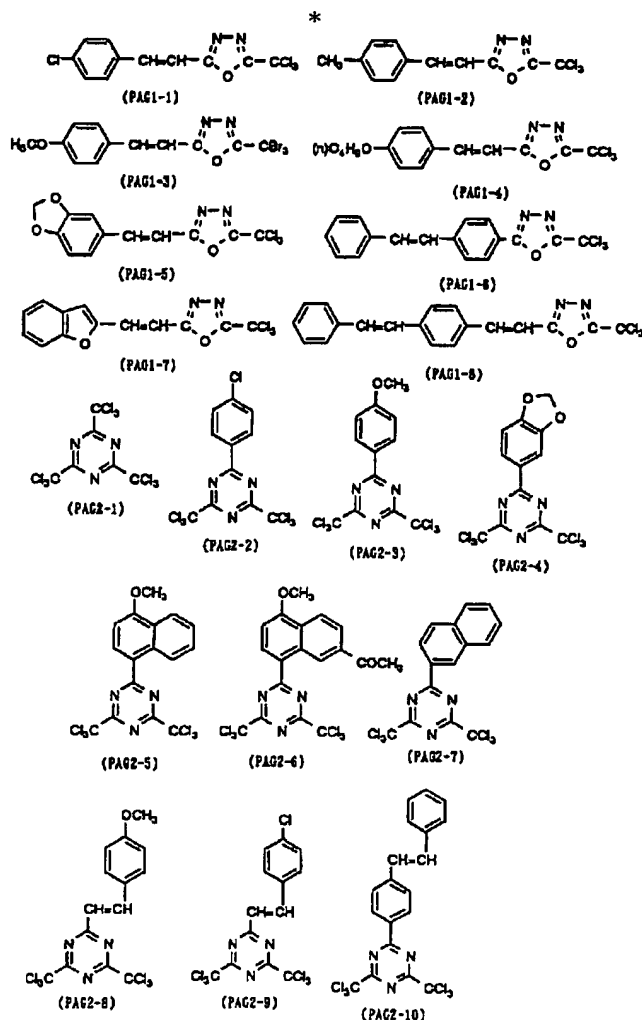


*【0044】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基を、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

【0045】具体的には以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

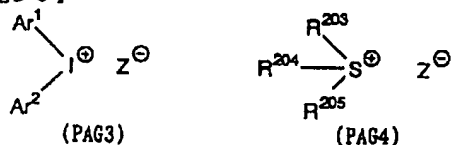
【化29】



【0047】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0048】

【化30】

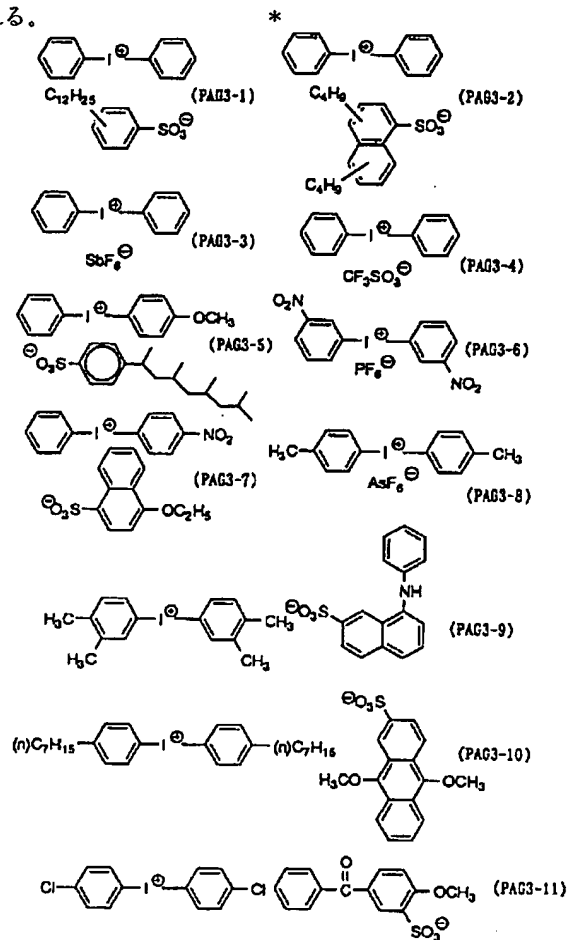


40※もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0050】Z⁻は対アニオンを示し、例えば、BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これら

【0049】式中、Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換※50

のアニオン種は、更に置換基を有していてもよい。本発明においては、光酸発生剤として、フッ素置換アルカンスルホン酸を発生するスルホニウム塩又はヨードニウム塩であることが、感度、解像力の点で好ましい。具体的には、上記Z-が、フッ素置換アルカンスルホン酸アニオンを表す場合が好ましい。フッ素置換アルカンとしては、トリフロロメタン、ノナフロロブタン、ヘプタデカフロロオクタン等が挙げられる。



【0054】

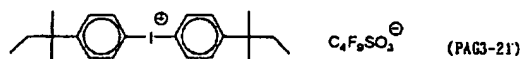
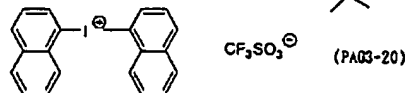
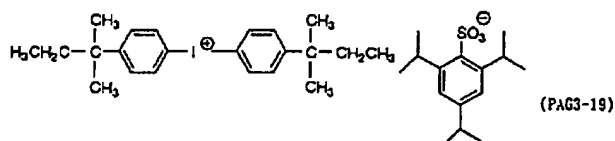
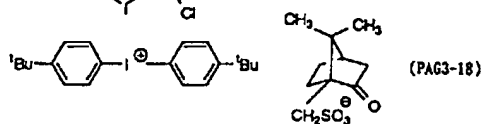
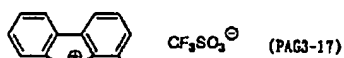
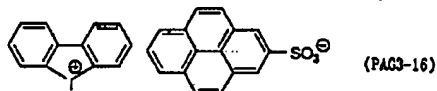
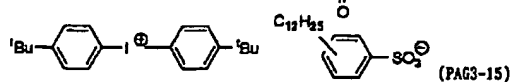
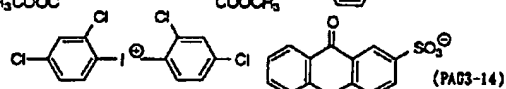
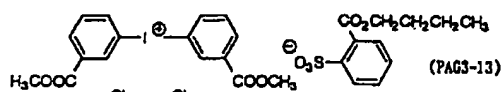
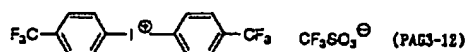
※ ※【化32】

* 【0051】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0052】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

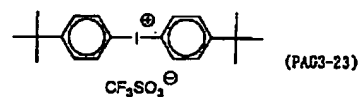
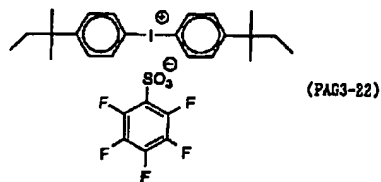
【0053】

【化31】

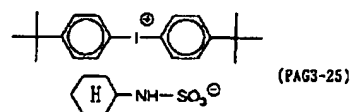
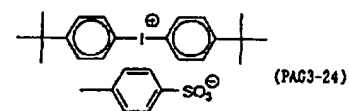


【0055】
【化33】

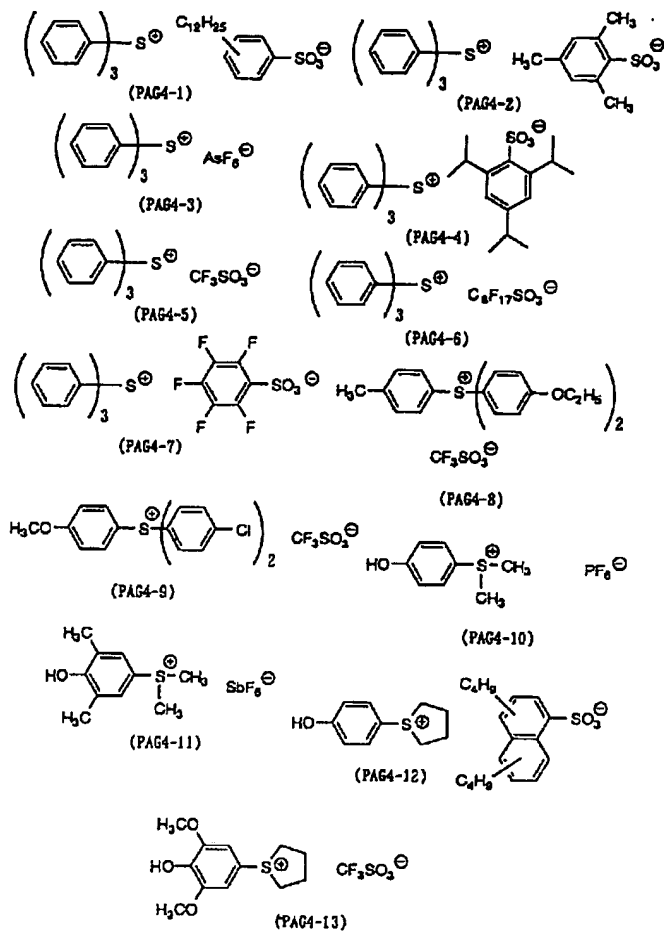
*



40



【化34】

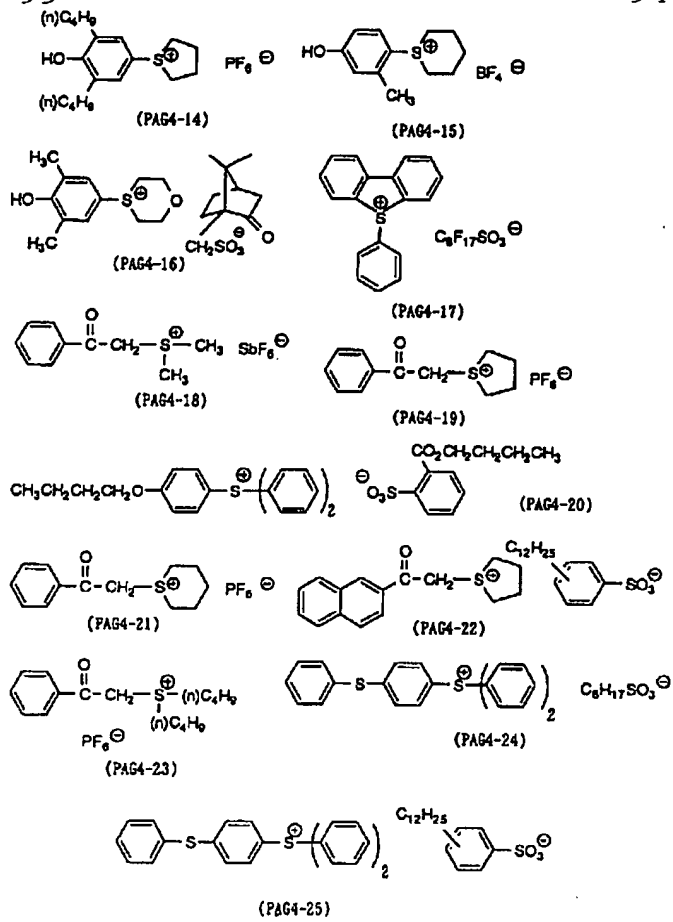


【0057】

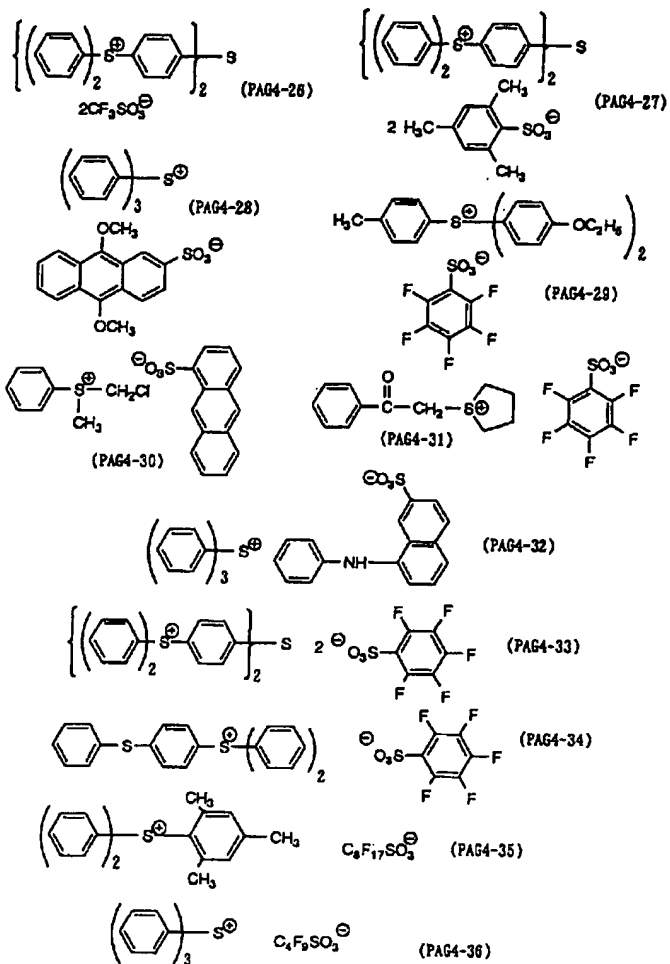
* 30 * 【化35】

53

54



55



【0059】

【化37】

(30)

特開2002-131898

58

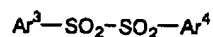
【0060】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

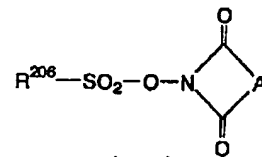
【0061】

【化38】

10



(PAG5)



(PAG6)

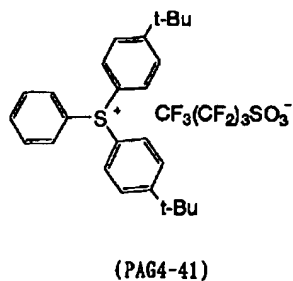
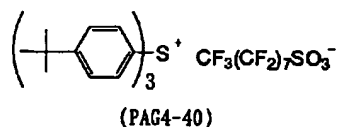
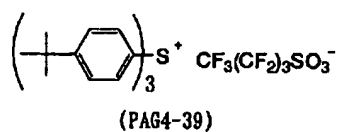
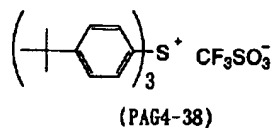
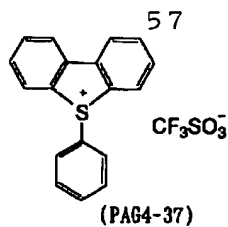
【0062】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

【0063】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

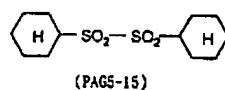
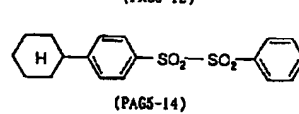
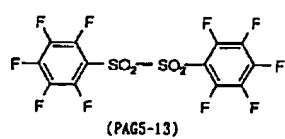
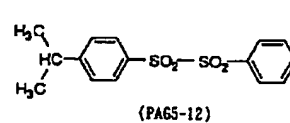
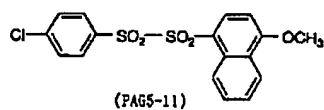
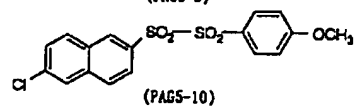
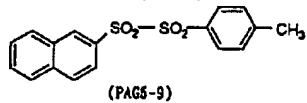
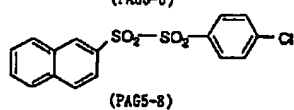
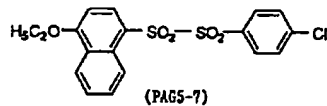
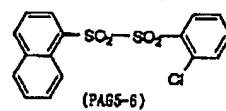
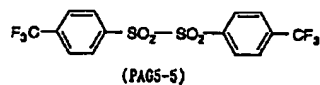
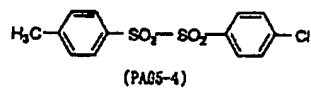
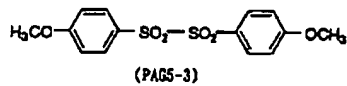
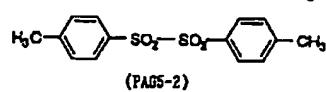
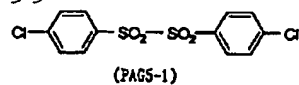
【0064】

【化39】



59

60

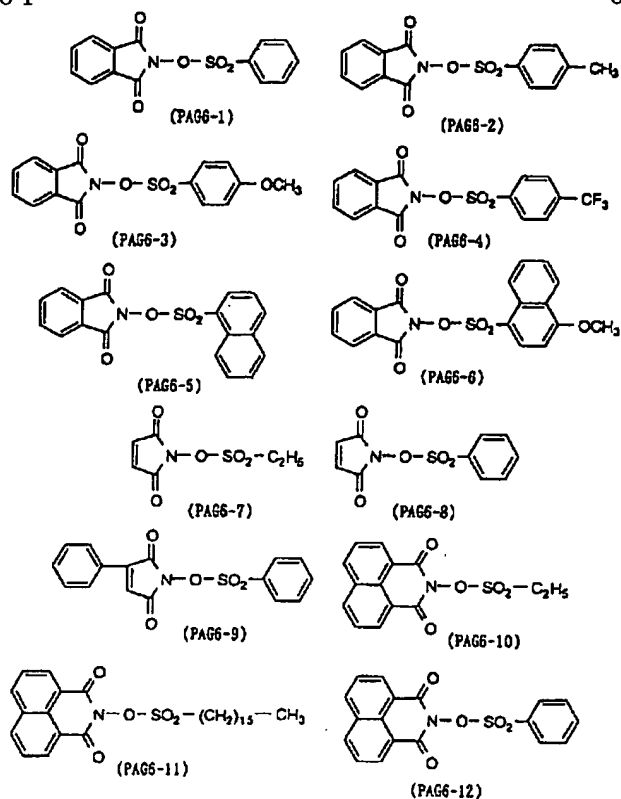


【0065】

* * 【化40】

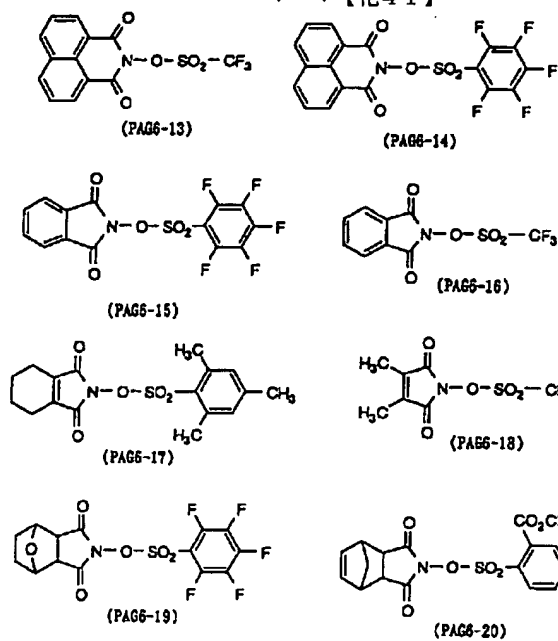
61

62



【0066】

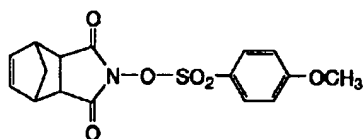
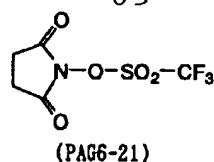
* * 【化41】



【0067】

【化42】

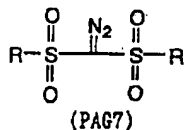
63



【0068】(4) 下記一般式(PAG7)で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

【0069】

【化43】

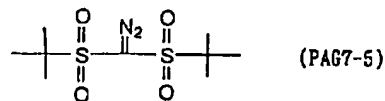
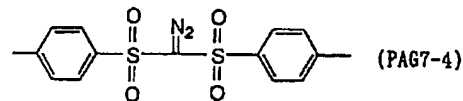
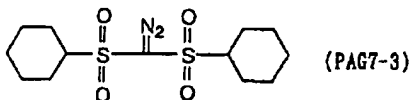
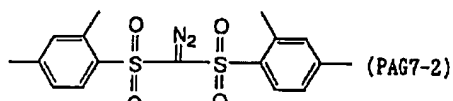
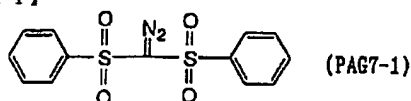


【0070】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0071】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

【化44】



【0073】本発明において、上記光酸発生剤(A)の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1〜40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.5〜20重量%、更に好ましくは1〜10重量%の範囲で使用

64

される。光酸発生剤の添加量が、0.1重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルが悪化したり、プロセスマージンが狭くなり好ましくない。上記で説明した光酸発生剤には、(E)成分として使用可能な化合物も含まれている。本発明においては、(E)成分に相当する化合物を光酸発生剤として使用した場合、他の(E)成分を界面活性剤として使用することができる。しかしながら、(B)成分の光酸発生剤として(E)成分に該当しない化合物を使用することが好ましい。

【0074】〔3〕(A)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂((A)成分)

(A)成分は、酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸で分解しうる基ともいう)を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【0075】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0076】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0077】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330Å/秒以上のものである(ここでÅはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の24

8nmでの透過率が20～90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、*o*-、*m*-、*p*-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、*O*-アルキル化もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0078】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0079】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0080】*p*-*t*-ブトキシスチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、*p*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、*m*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*m*-ヒドロキシスチレン共重合体、*o*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*o*-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*-(*q*ミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、*q*ミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

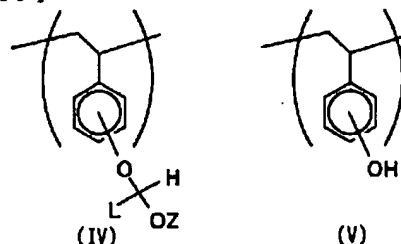
【0081】*p*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、*p*-*t*-ブトキシスチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、*t*-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/*N*-(4-*t*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルメタクリレート共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート共重合体、スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート共重合体、*p*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)

スチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/*N*-メチルマレイミド共重合体、*t*-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート/*p*-アセトキシスチレン共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート/*p*-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート/*p*-(*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0082】本発明において、酸で分解し得る基を有する樹脂((A)成分)としては、一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、高解像を有し、且つ露光から加熱までの経時における性能変化がより少なくなる。

【0083】

【化45】



【0084】上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。

【0085】一般式(IV)におけるL及びZのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～20個の直鎖、分岐あるいは環状のものを挙げることができる。

【0086】L及びZのアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。

【0087】置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシ

メチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、 ϵ -ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、 n -ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6~14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0088】一般式(IV)におけるL及びZのアラルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7~15個のものを挙げることができる。アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げることができる。LまたはZとしてのアラルキル基が有する置

換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0089】上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0090】LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0091】上記樹脂中の一般式(IV)で示される繰り返し構造単位と一般式(V)で示される繰り返し構造単位とのモル比率は、好ましくは $1/99 \sim 60/40$ であり、より好ましくは $5/95 \sim 50/50$ であり、更に好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。

【0092】上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。

【0093】他のモノマーとしては、水素化ヒドロキスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0094】一般式(IV)及び一般式(V)の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル比で、

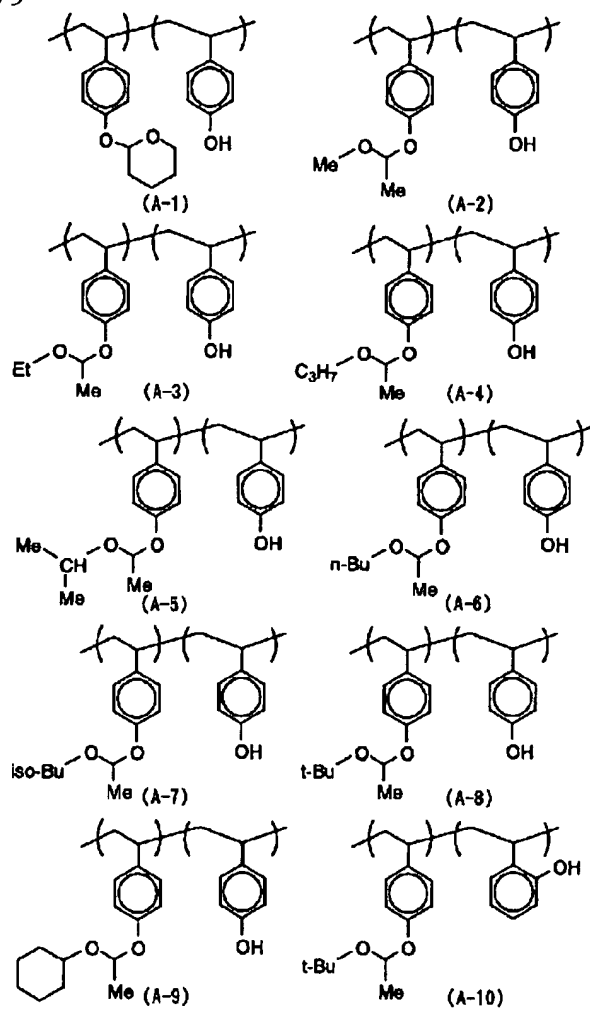
$$\{ (IV) + (V) \} / \{ \text{他のモノマー成分} \} = 100/0 \sim 50/50, \text{好ましくは } 100/0 \sim 60/40, \text{更に好ましくは } 100/0 \sim 70/30 \text{ である。}$$

【0095】上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0096】

【化46】

69

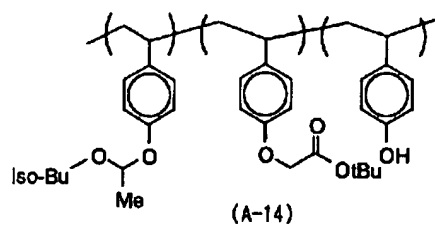
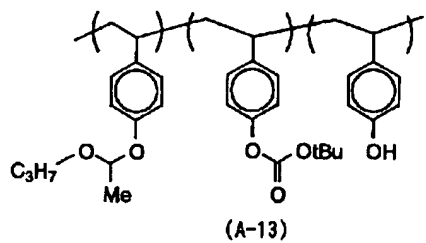
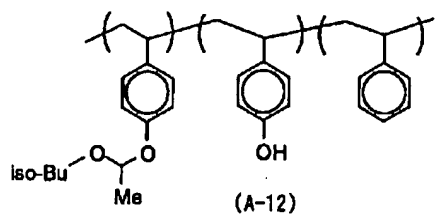
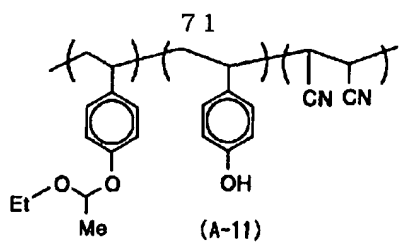


【0097】

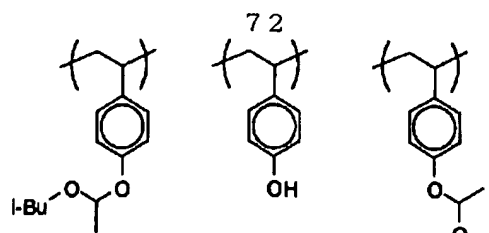
【化47】

(37)

特開2002-131898

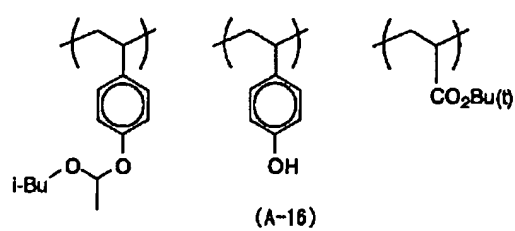


【0098】
【化48】



10

20



30

【0099】
【化49】

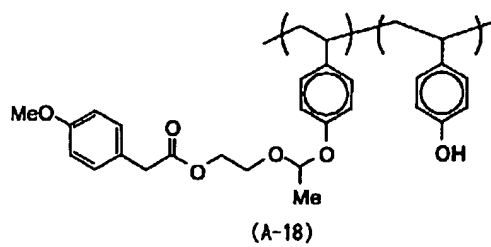
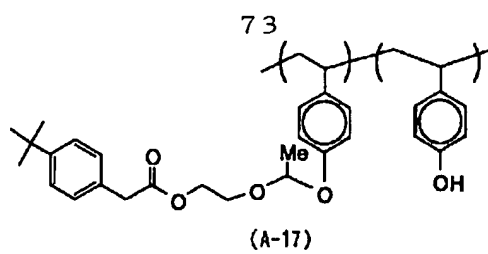
(38)

特開2002-131898

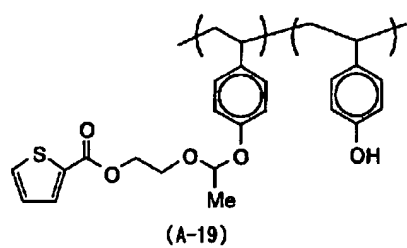
74

【0100】

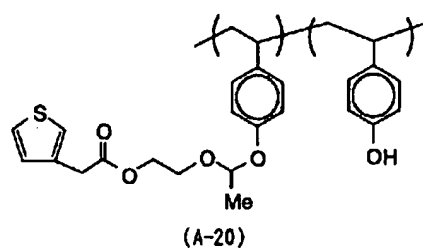
【化50】



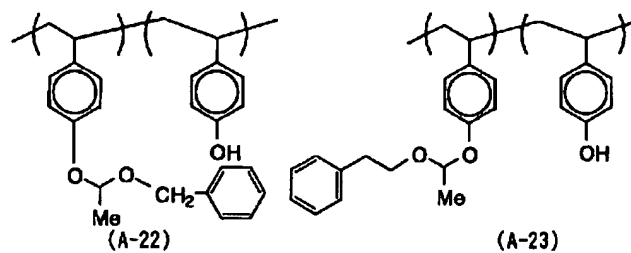
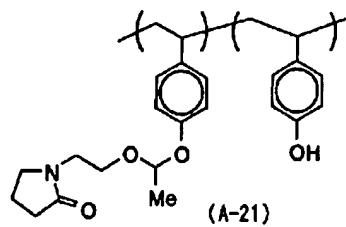
10



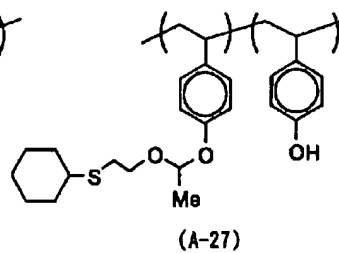
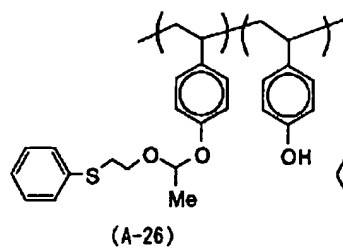
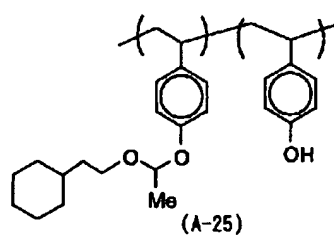
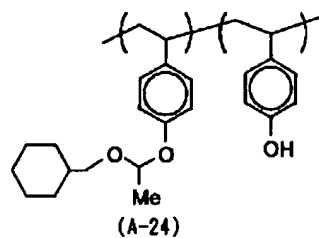
20



30

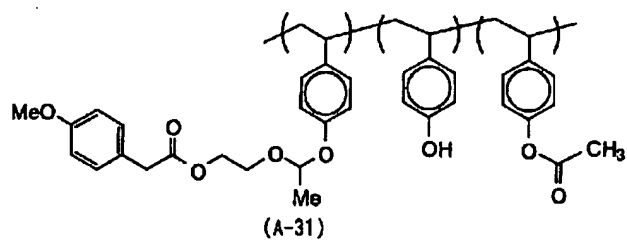
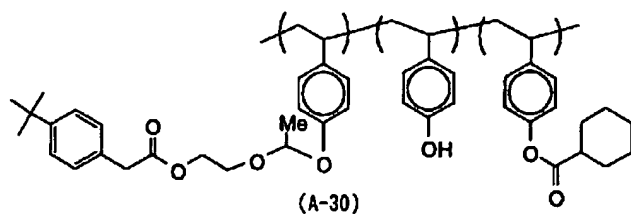
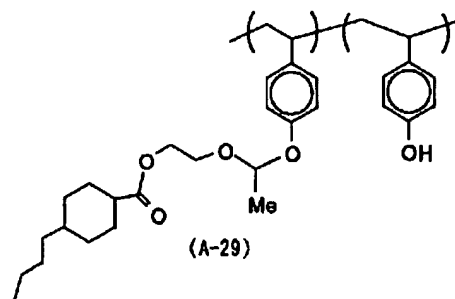
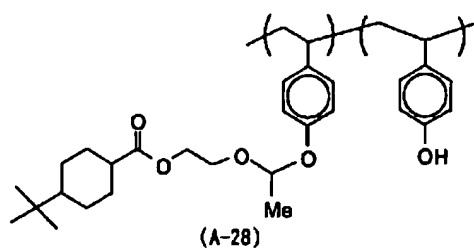


(A-23)



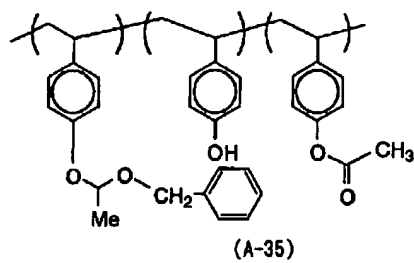
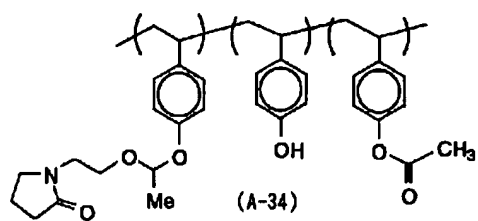
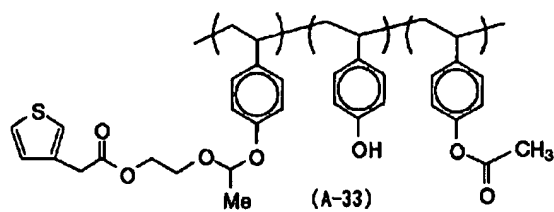
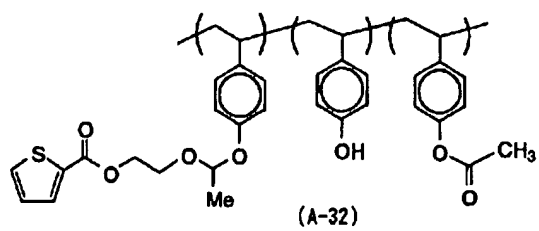
【0101】

* * 【化51】



【0102】

* * 【化52】



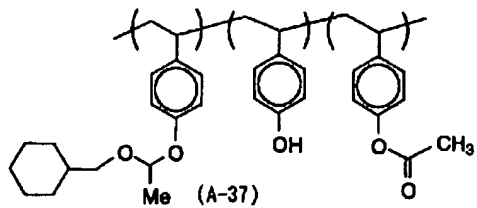
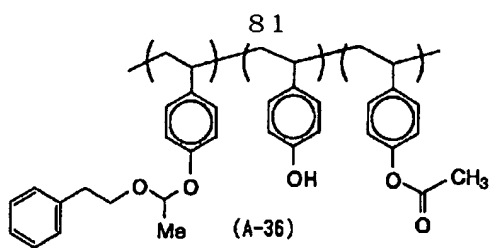
(42)

特開2002-131898

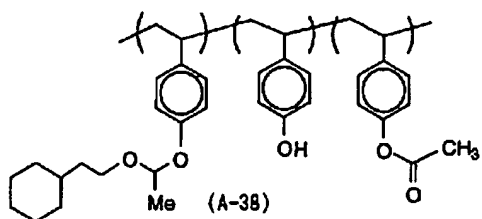
82

【0104】

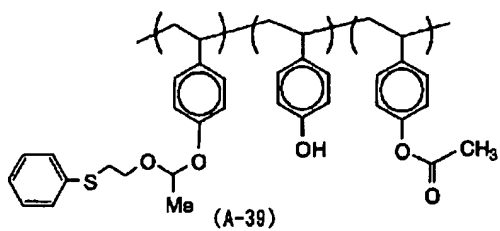
【化54】



10



20

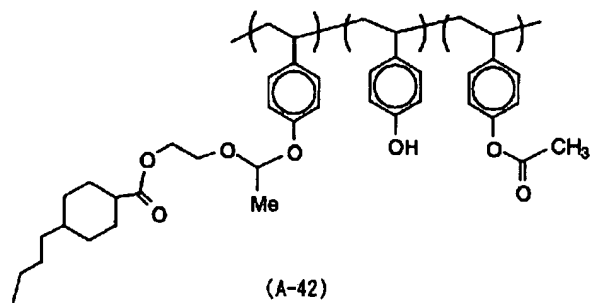
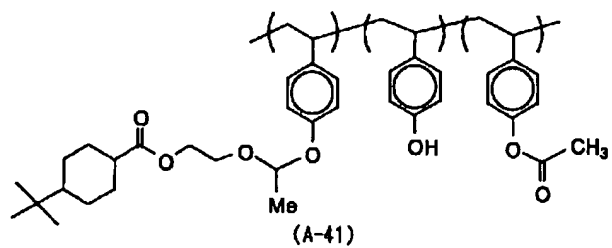
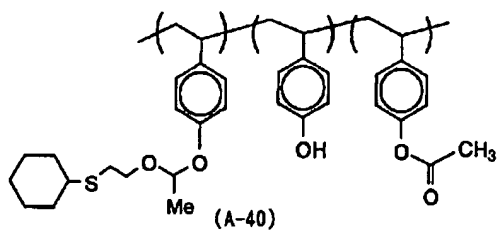


(43)

特開2002-131898

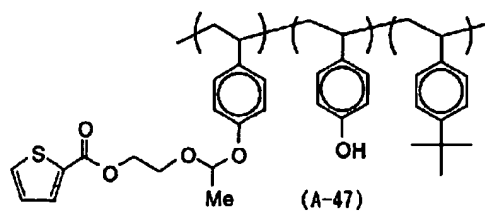
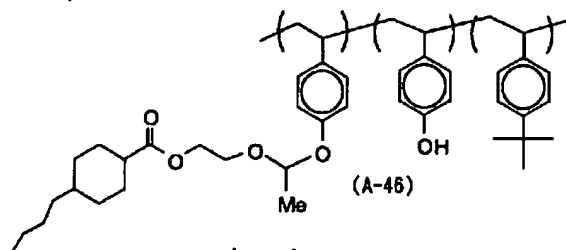
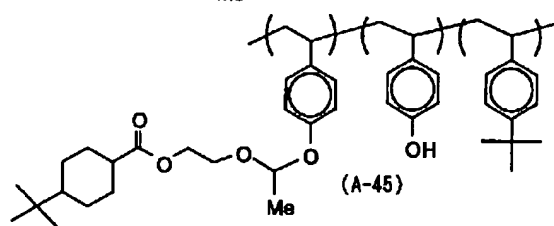
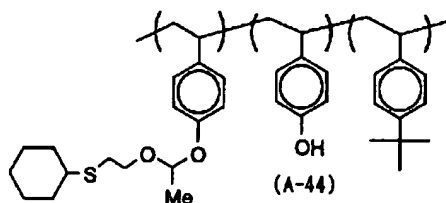
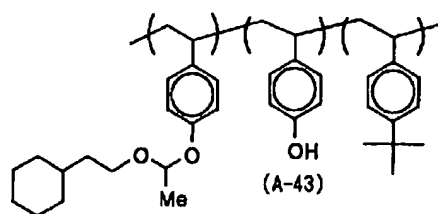
83

84



【0105】

* * 【化55】



【0106】

【化56】

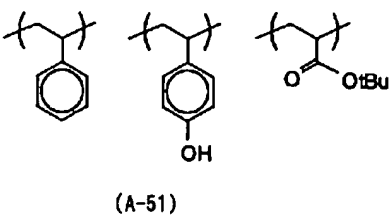
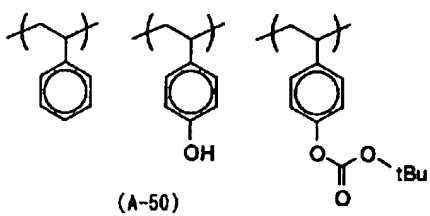
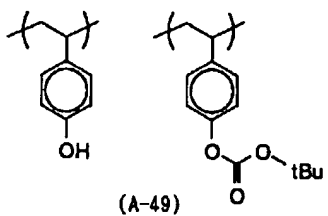
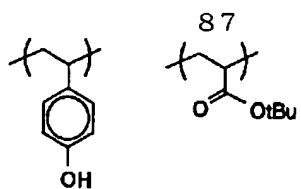
(45)

特開2002-131898

88

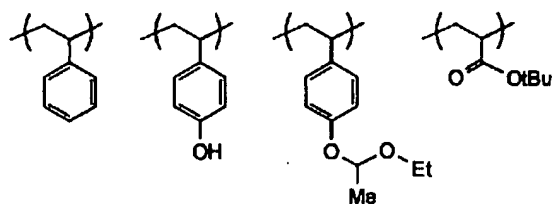
【0107】

【化57】

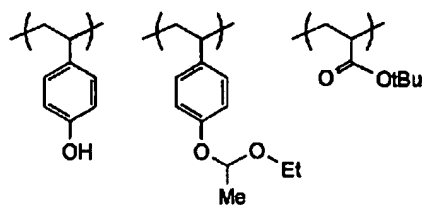


10

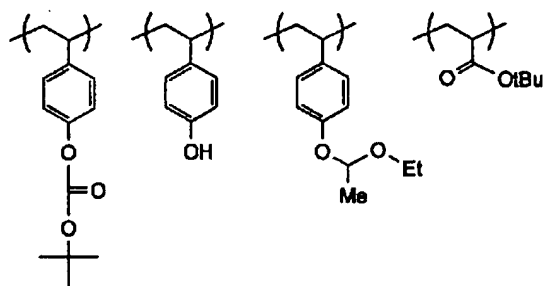
20



(A-52)



(A-53)



(A-54)

【0108】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【0109】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましく*

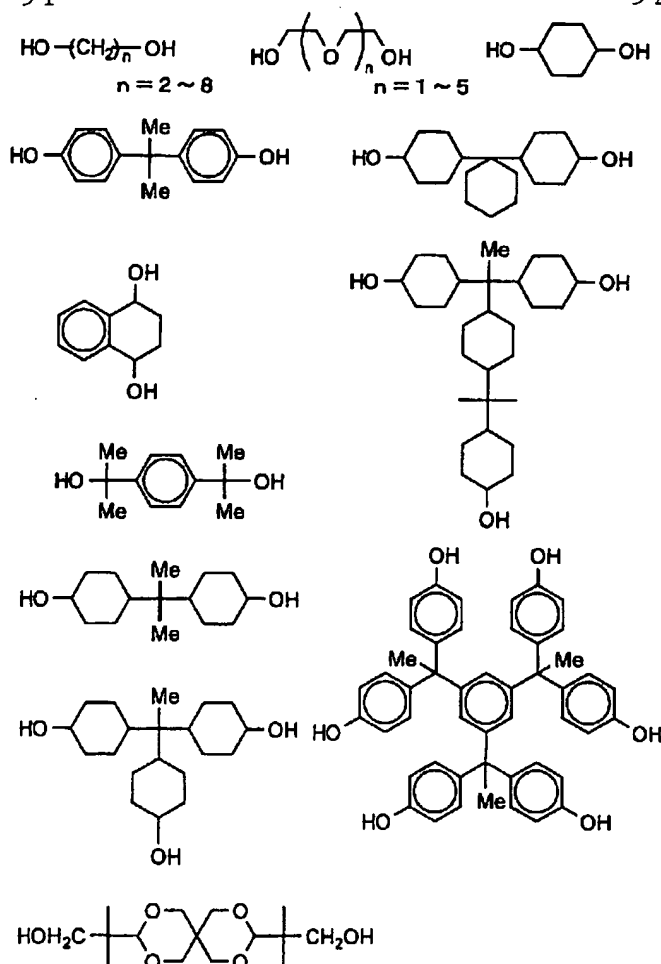
*は0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0110】

【化58】

91

92



【0111】(A)酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~300,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0112】また、本発明のポジ型レジスト組成物の（Ａ）成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、２種類以上混合して使用してもよい。（Ａ）成分の使用量は、本発明の組成物の固形分を基準として、４０～９９重量％、好ましくは６０～９８重量％である。

【0113】〔4〕酸の作用により分解し、アルカリ現象液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物（（F）成分）

(F) 成分は、必要に応じて配合される成分である。

(F) 成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下、好ましくは200~2,000、更に好ましくは300~1,500の低分子量化合物である。*50

30* この(F)成分は、非露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は(F)成分と同義である。

【0114】好ましい(F)成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、(イ)その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、及び(ロ)酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは50個、より好ましくは30個である。

【0115】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を

*示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【化59】



【0119】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、

【0121】(F)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特

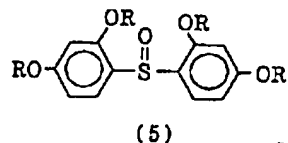
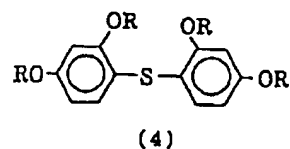
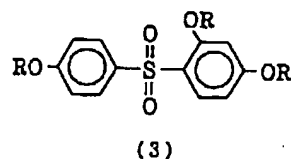
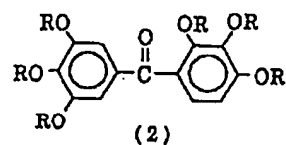
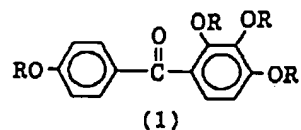
開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-COO-$ A⁰もしくはB⁰基で結合し、保護した化合物を包含する。

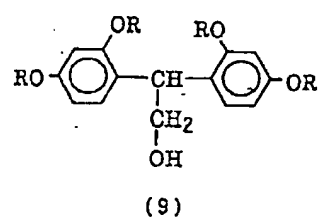
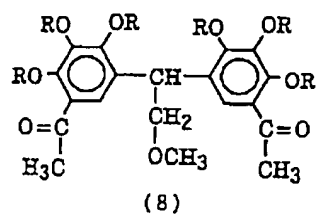
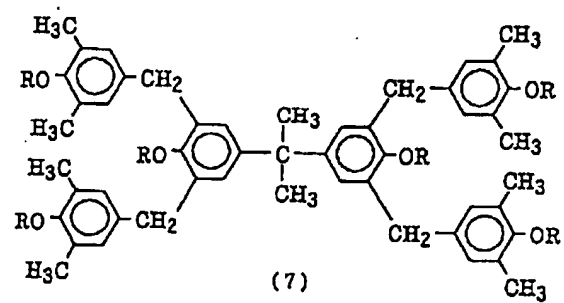
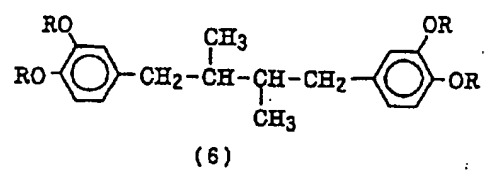
【0122】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0123】本発明において、(F)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0124】

【化60】

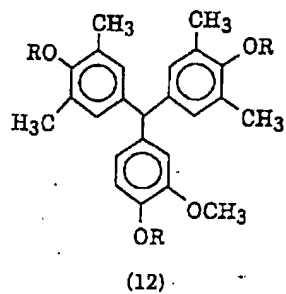
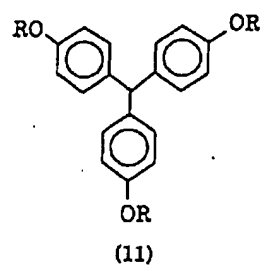
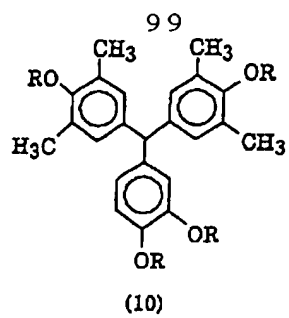




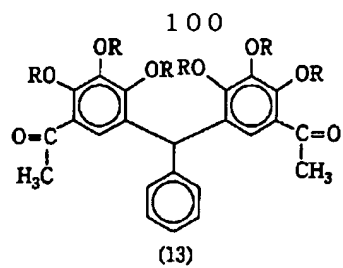
【0126】
【化62】

(51)

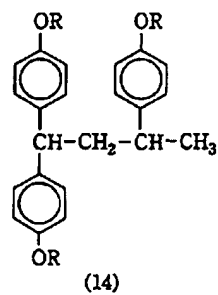
特開2002-131898



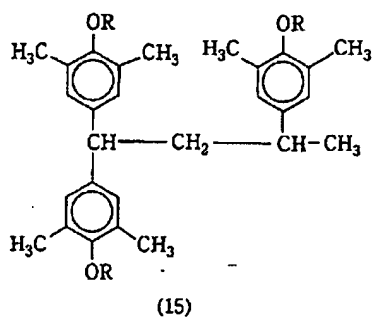
【0127】
【化63】



10



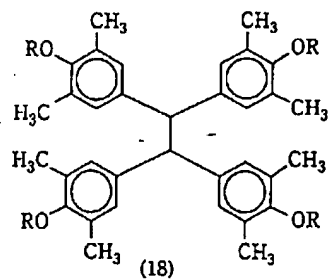
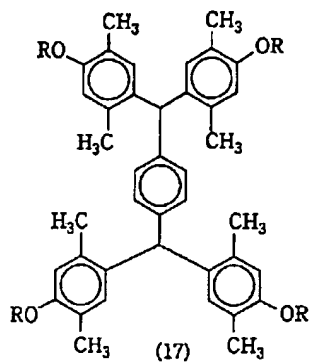
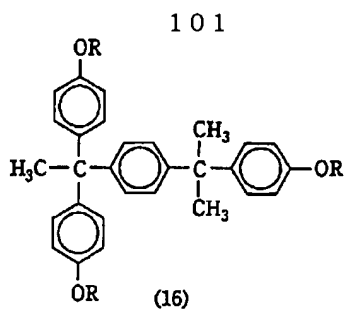
20



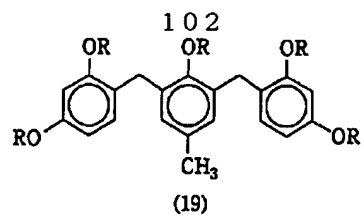
【0128】
30 【化64】

(52)

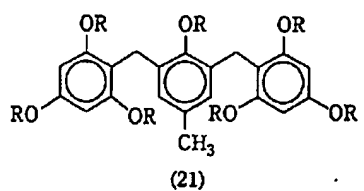
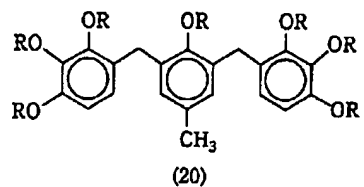
特開2002-131898



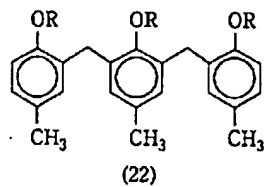
【0129】
【化65】



10



20

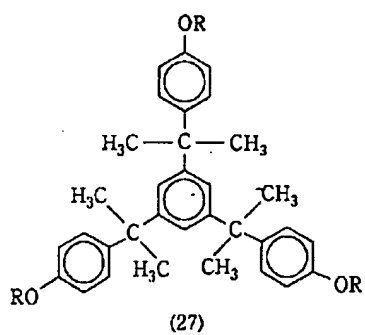
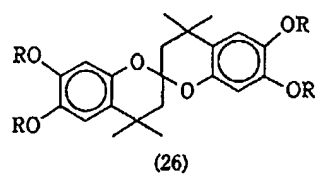
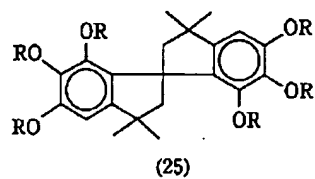
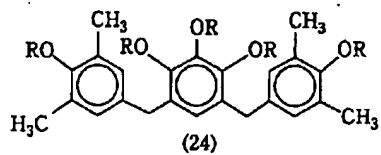
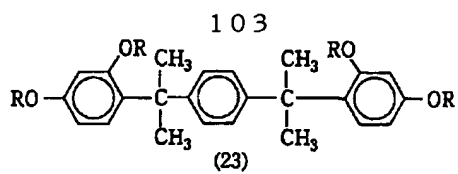


【0130】
【化66】

30

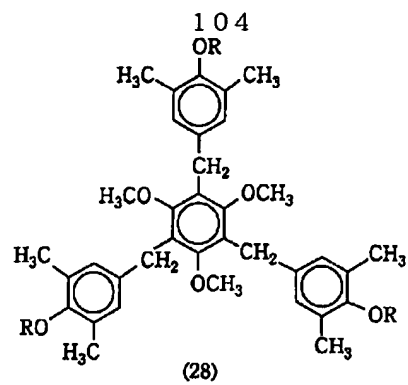
(53)

特開2002-131898

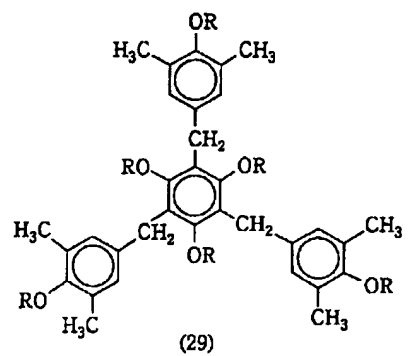


【0131】
【化67】

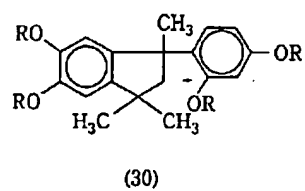
10



20

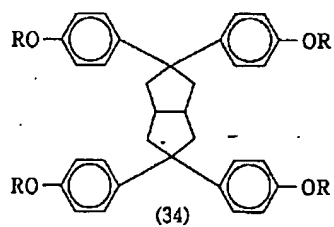
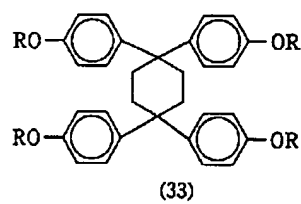
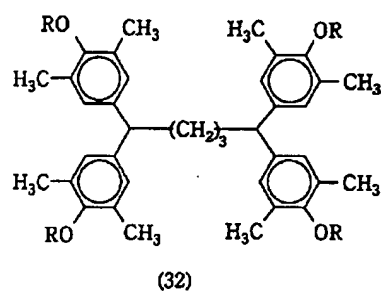
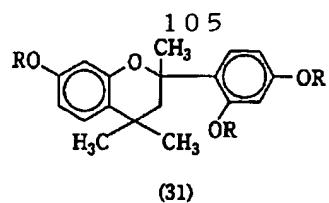


30 【0132】
【化68】

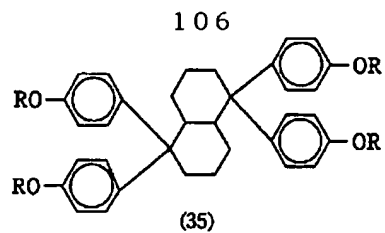


(54)

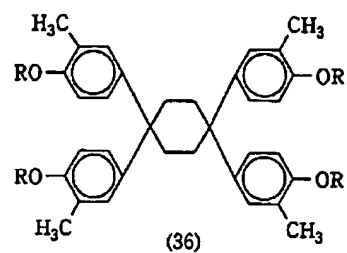
特開2002-131898



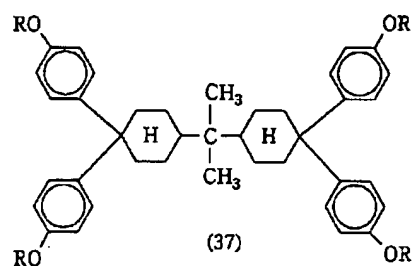
【0133】
【化69】



10



20

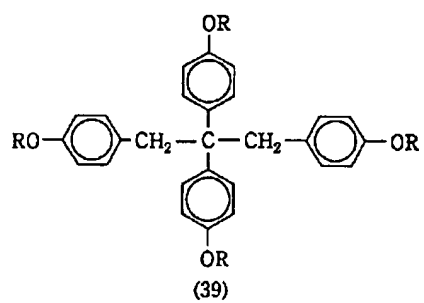
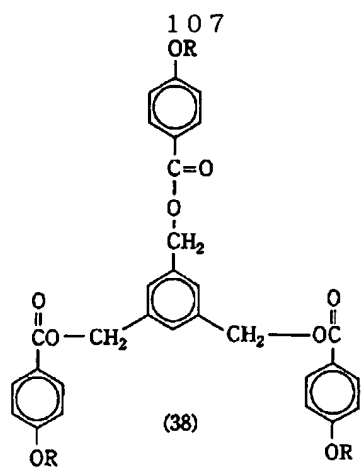


【0134】
【化70】

30

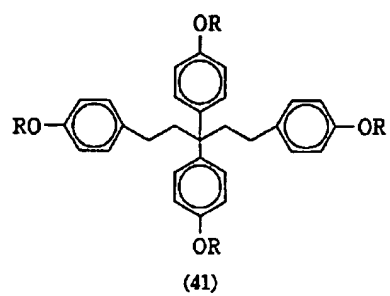
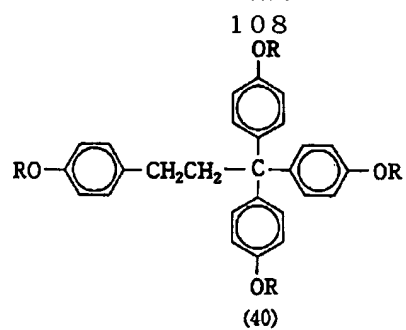
(55)

特開2002-131898

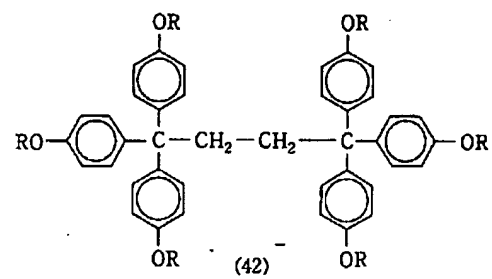


【0135】
【化71】

10



20

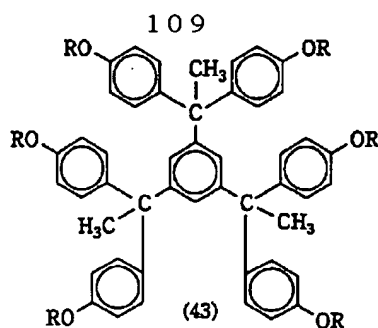


30 【0136】
【化72】

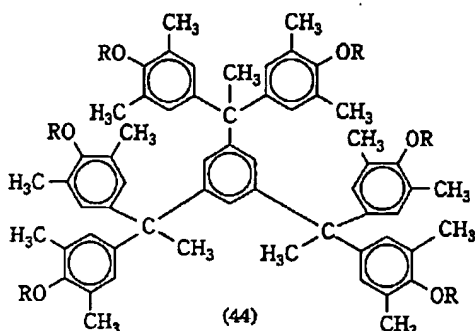
*【0137】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、

【0138】

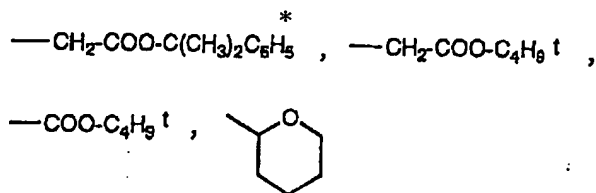
【化73】



10



20



【0139】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0140】(F)成分の含量は、組成物の固形分を基準として、好ましくは3～45重量%、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～20重量%である。

【0141】(5)アルカリ可溶性樹脂((G)成分)アルカリ可溶性樹脂は本発明の組成物には添加してもよい成分である。アルカリ可溶性樹脂は、水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂であり、組成物のアルカリ溶解性を調節するために用いられる。この樹脂は、酸で分解し得る基を実質上有さない。(G)成分としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトンビロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ポリヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキ

※シ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(tert-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(tert-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0142】特に好ましい(G)アルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0143】ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。

※50

111

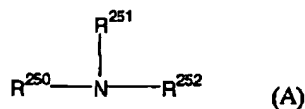
1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは8000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、10000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。

【0144】アルカリ可溶性樹脂の使用量は、組成物の固形分を基準として、好ましくは40~97重量%、より好ましくは60~90重量%である。

【0145】〔6〕有機塩基性化合物（C）成分）本発明のポジ型レジスト組成物に配合することのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。なかでも下記（A）~（E）で示される構造を含む含窒素有機塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時によっても性能変化を小さくすることができる。

【0146】

【化74】

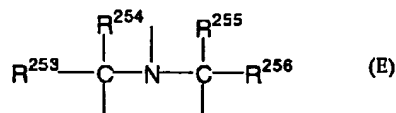
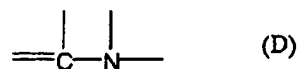
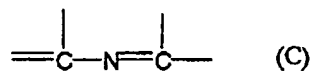
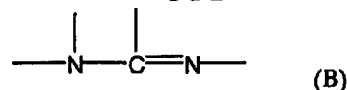


【0147】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一または異なって、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基である。また、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0148】

【化75】

112



【0149】（式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す）。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のビペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0150】好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)

ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0151】これらの中でも特に好ましい化合物としては、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリンである。これらの有機塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0152】有機塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0153】〔7〕溶剤(成分(D))

本発明の組成物は溶剤を含有する。溶剤として、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0154】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-

ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0155】〔8〕その他の界面活性剤((H)成分)
本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含むことが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物がフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、経時保存後のパーティクル発生が少なく、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロワードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾールS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0156】フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0157】また、更に以下の界面活性剤を添加することができる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテ

ル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロン[®] No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0158】〔9〕本発明に使用されるその他の成分
本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0159】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0160】このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0161】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0162】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-

4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス（1, 3-ジヒドロキシ）ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4-（ α -メチルベンジリデン）ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス（ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1, 2-トリス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、1, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1, 3-トリス（ヒドロキシフェニル）ブタン、パラ〔 α , α , α' , α' -テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）〕-キシレン等を挙げることができる。

【0163】〔ポジ型レジスト組成物の調製及びその使用〕以上、本発明のポジ型レジスト組成物に含有される各成分を説明した。次に、本発明のポジ型レジスト組成物の調製方法及びその使用方法について説明する。本発明の組成物は、上記各成分を溶解する前記溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、

【0164】上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0165】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0166】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す

るが、本発明の範囲がこれによりいさかも限定されるものではない。

【0167】合成例1〔(E)成分：フッ素置換カルボン酸を発生する化合物の合成〕

(1) <ビス(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムヘプタフロブチレート(化合物I-3)の合成>

ビス(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムヨージド10gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加えて室温で4時間撹拌した。反応液をろ過して銀化合物を除いた後、この溶液にヘプタフロブチリックアシッド4.67gを加えた。この溶液を濃縮し、得られた固形物をアセトン/水(4/6)から再結晶すると目的物が6g得られた。

【0168】(2)上記(1)と同様の方法を用い、対応するヨードニウムヨージドおよびカルボン酸を用いることにより、(E)成分である化合物(I-2)、(I-5)、(I-14)、(I-29)を合成した。

【0169】(3) <トリフェニルスルホニウムノナフロペンタノエート(化合物II-4)の合成>

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間撹拌した。反応液をろ過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジソプロピルエーテル300mlを加えて十分に撹拌した後、ジソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

【0170】(4)上記(3)と同様の方法を用い、対応するスルホニウムヨージドおよびカルボン酸を用いることにより、(E)成分である化合物(II-2)、(II-5)、(II-14)、(II-30)を合成した。

【0171】(6) <N-ペンタフロロベンゾイルオキシシタリイミド(化合物IV-1)の合成>

N-ヒドロキシシタリイミド10gを脱水THF200mlに溶解させこれを0℃まで冷却した。この溶液にペンタフロロベンゾイルクロリド13.6gを滴下して加えた。この溶液にトリエチルアミン7.0gを加えてそのまま2時間撹拌した。反応液を蒸留水1.5Lにゆっくり投入し、析出した粉体をろ取、水洗すると目的物が17g得られた。

【0172】(7)上記(6)と同様の方法を用い、対応するヒドロキシイミドとカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させることによって(E)成分である化合物(IV-3)を合成した。

【0173】(8) 2-ニトロ-6-トリフロロメチルベンジルペンタフロロベンゾエート(化合物V-2)の合成

2-ニトロ-6-トリフロロメチルベンジルアルコール

10g、ジシクロヘキシルアミン9.8gをアセトン150mlに溶解させ、この溶液にペンタフロロベンゾイルクロリド11.5gをゆっくり滴下して加えた。室温で2時間反応させた後、反応液を蒸留水1Lにゆっくり投入し析出した固体を蒸留水で洗浄すると目的物が14g得られた。

【0174】(9)同様の方法を用い、対応するベンジルアルコールおよびカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させることによって、(E)成分である上述の構造の化合物(V-3)を得た。

【0175】合成例2〔(A)成分である樹脂の合成〕
(1) <p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/70)(樹脂A-25)の合成>

p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にビリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にも-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にトリエチルアミン0.28g、酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が54g得られた。

【0176】(2) <p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)樹脂A-38の合成>

p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にビリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にも-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にビリジン5.53gを加え、これに無水酢酸5.9gをゆっくり加えた。室温で1時間反応させ、この溶液に酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が58g得られた。

【0177】(3)上記(1)及び(2)と同様の方法を用いることにより下記樹脂を合成した。

A-3; p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(35/65)分子量15000、

10

20

30

40

50

分散度 (Mw/Mn) 1.1

A-7: p-(1-isoプロトキシエトキシ) スチレン / p-ヒドロキシルスチレン (30/70) 分子量6000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-14: p-(1-isoプロトキシエトキシ) スチレン / p-(t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン / p-ヒドロキシルスチレン (20/10/70)、分子量10000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-15: p-ヒドロキシルスチレン / p-(1-isoプロトキシエトキシ) スチレン / 架橋ユニット (77/21/2)、分子量30000、分散度 (Mw/Mn) 3.5

A-22: p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン / p-ヒドロキシルスチレン (25/75) 分子量13000、分散度 (Mw/Mn) 1.3

A-36: p-(1-フェネチルオキシエトキシ) スチレン / p-アセトキシスチレン / p-ヒドロキシルスチレン (30/10/60) 分子量11000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-43: p-(1-(シクロヘキシルエトキシ) エトキシ) スチレン / p-t-ブチルスチレン / p-ヒドロキシルスチレン (30/8/62) 分子量18000、分散度 (Mw/Mn) 2.3

A-52: p-ヒドロキシルスチレン / p-(1-エトキシエトキシスチレン) / t-ブチルアクリレート / スチレン (54/18/10/18)、分子量12000、分散度 (Mw/Mn) 2.8

A-53: p-ヒドロキシルスチレン / p-(1-エトキシエトキシスチレン) / t-ブチルアクリレート (46/19/35)、分子量13000、分散度 (Mw/Mn) 2.7

A-54: p-ヒドロキシルスチレン / p-(1-エトキシエトキシスチレン) / t-ブチルアクリレート / p-(t-ブトキシカルボニルオキシスチレン (46/19/20/15)、分子量12000、分散度 (Mw/Mn) 2.9

【0178】さらに、(A) 成分である下記の樹脂を合成した。

(4) <A-48: p-ヒドロキシルスチレン / t-ブチルアクリレート (79/21) の合成>

p-ビニルフェノール84.1g、t-ブチルアクリレート22.4gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返して、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーA-48を得た。NMRによる分析の結果、p-ビ

ニルフェノール: t-ブチルアクリレートの組成比率は79:21であった。Mwは12,000、分散度 (Mw/Mn) は2.6であった。

【0179】(5) <A-16: p-(1-isoプロトキシエトキシ) スチレン / p-ヒドロキシルスチレン / t-ブチルアクリレート (20/59/21) の合成>

上記ポリマー (A-48) 20gをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) 80gに溶解し、60℃に加熱した後徐々に系を減圧にして20mmHgとし、PGMEAと系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後20℃まで冷却し、イソブチルビニルエーテルを2.2gを添加し、更にp-トルエンスルホン酸を3mg添加した。添加後反応を2時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物であるポリマーA-16を得た。

【0180】(6) A-51: p-ヒドロキシルスチレン / スチレン / t-ブチルアクリレート (78/7/15) (分子量13100、分散度 (Mw/Mn) 2.7) の合成を、上記樹脂A-48と同様に合成した。

(7) <A-49: p-ヒドロキシルスチレン / p-(t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン (60/40) の合成>

ポリp-ヒドロキシルスチレン (日本曹達製VP-8000、重量平均分子量11000) をピリジン40mlに溶解させ、これに室温攪拌下二炭酸ジ-t-ブチル1.28gを添加した。室温で3時間反応させた後、イオン交換水1リットル/濃塩酸20gの溶液に投入した。析出した粉体を、ろ過、水洗、乾燥し、p-ヒドロキシルスチレン / p-(t-ブチルオキシカルボニルオキシ) スチレン共重合体 (60/40) を得た。

【0181】実施例1~15及び比較例1~4

表-1に示す配合に従い、各成分を溶剤に溶解して、固形分濃度15%に調液し、この溶液を0.1μmのポリエチレン製フィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液について下記の評価を行った。

【0182】KrFエキシマレーザ露光評価

レジスト溶液を、スピナーを用いて、ヘキサメチルシラザン処理を施したシリコンウェハ上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.6μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザステッパー (NA=0.63) を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃下60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンから下記の方法でレジストの性能を評価

した。その結果を表2に示す。

【0183】〔塗布均一性〕実施例に示したレジスト組成物をシリコンウエハー上に回転塗布した後、120℃のホットプレート上で90秒間加熱処理し、製膜した状態を目視により観察する。塗布ムラや異物が観察されず、膜表面が平坦かつ均一である場合には、塗布均一性を良好とした。反対に、塗布ムラや異物が観察される場合、不良とした。

表1

構成	樹脂番号(g)	光酸発生剤(g)	含窒素塩基性化合物(g)	界面活性剤 (ppm)	溶剤(質量比)
比較例1	A-3 (10)	PAG-A (0.5)	E1 (0.015)	W-1 (1500)	PGMEA
比較例2	A-15 (10)	PAG-A (0.4)	E1 (0.015)	—	PGMEA/PGME (8/2)
比較例3	A-51 (10)	PAG-A (0.48)	E2 (0.015)	Surf-1 (6000)	PGMEA
比較例4	A-51 (10)	PAG-B (0.5)	E3 (0.010) E2 (0.015)	Surf-1 (30000)	PGMEA
実施例1	A-3 (10)	PAG-A (0.6)	E3 (0.04)	Surf-1 (2000)	PGMEA
実施例2	A-15 (10)	PAG-A (0.5)	E3 (0.015)	Surf-1 (1800)	PGMEA/PGME (8/2)
実施例3	A-43 (10)	PAG-B (0.45)	E3 (0.015) E1 (0.010)	Surf-2 (1000)	PGMEA
実施例4	A-48 (10)	PAG-B (0.5)	E3 (0.015)	Surf-3 (1500)	EL/EEP(8/2)
実施例5	A-49 (10)	PAG-A (0.52)	E3 (0.015) E1 (0.015)	Surf-4 (3000)	PGMEA/PGME (8/2)
実施例6	A-51 (10)	PAG-A (0.4)	E3 (0.02)	Surf-5 (4800)	PGMEA
実施例7	A-52 (10)	PAG-A (0.2) PAG-B (0.3)	E3 (0.015) E2 (0.015)	Surf-1 (380) Surf-2 (1200)	EL/EEP(7/3)
実施例8	A-53 (10)	PAG-C (0.3)	E2 (0.025)	Surf-2 (250) Surf-5 (500) Surf-6 (300)	PGMEA
実施例9	A-54 (10)	PAG-A (0.4) PAG-B (0.1)	E2 (0.019)	Surf-7 (2000)	PGMEA
実施例10	A-3 (10) A-51 (10)	PAG-D (0.7)	E2 (0.015) E3 (0.015) E1 (0.015)	Surf-8 (1800) W-1 (100)	PGMEA/BL (8/2)
実施例11	A-14 (10) A-43 (10)	PAG-C (0.39)	E1 (0.015)	Surf-4 (290) W-2 (150) W-3 (50)	PGMEA
実施例12	A-26 (10) A-38 (10)	PAG-A (0.1) PAG-B (0.2) PAG-C (0.1)	E1 (0.020)	Surf-9 (290) Surf-10 (50) W-4 (20)	PGMEA
実施例13	A-15 (10) A-51 (10)	PAG-A (0.3) PAG-B (0.1) PAG-D (0.1)	E1 (0.025)	Surf-10 (100) Surf-11 (100) W-3 (80) W-4 (20)	PGMEA
実施例14	A-7 (10)	PAG-A (0.6)	E1 (0.015)	Surf-12 (500)	EL/EEP(8/2)
実施例15	A-22 (10)	PAG-D (0.46)	E1 (0.010) E2 (0.015)	Surf-13 (700)	CH

【0185】(表1の成分の説明)

酸発生剤

PAG-A: トリフェニルスルフォニウム 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート

PAG-B: トリフェニルスルフォニウム プロパンスルホネート

PAG-C: トリフェニルスルフォニウム p-トルエンスルホネート

PAG-D: ビス(シクロヘキシルスルフォニル)ジアゾメタン

【0186】塩基性化合物

E1: 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン

E2: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

E3: トリ-n-ブチルアミン

E4: N-ヒドロキシエチルピペリジン

【0187】界面活性剤

W-1: メガファックF176 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素系)

W-2: メガファックR08 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素及びシリコン系)

* [定在波]シリコンウエハー上に形成したレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、断面形状を目視により評価した。定在波が全く観察されないものを○、定在波がやや観察されるものを△、定在波が強く観察される場合を×とした。

【0184】

【表1】

*

30※W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)

W-4: トロイゾールS-366 (トロイケミカル(株)製) (シリコン系)

Surf-1: I-2

Surf-2: I-5

Surf-3: I-14

Surf-4: II-2

Surf-5: II-5

Surf-6: II-14

40 Surf-7: I-29

Surf-8: II-30

Surf-9: III-3

Surf-10: IV-3

Surf-11: V-3

Surf-12: VI-4

Surf-13: VII-6

【0188】溶剤

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

※50 PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

123

(1-メトキシ-2-プロパノール)
EL: 乳酸エチル
EEP: エトキシプロピオン酸エチル
BL: γ-ブチロラクトン
CH: シクロヘキサノン
表1に示されている混合溶剤における比は、重量比である。
【0189】
【表2】

表2		
評価項目	塗布均一性	定在波
比較例1	良好	×
比較例2	不良	×
比較例3	不良	△
比較例4	不良	△
実施例1	良好	○
実施例2	良好	○
実施例3	良好	○
実施例4	良好	○
実施例5	良好	○
実施例6	良好	○
実施例7	良好	○
実施例8	良好	○
実施例9	良好	○
実施例10	良好	○
実施例11	良好	○
実施例12	良好	○
実施例13	良好	○
実施例14	良好	○
実施例15	良好	○

【0190】表2に示された結果から、本発明の組成物は、塗布均一性及び定在波の特性に優れていることが判る。
【0191】
【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、塗布均一性が良好で、定在波を生じない優れたレジスト組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 21/027

識別記号
FI
H01L 21/30

ターコード(参考)
502R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB03 AB15 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB17 CB41 CC03 CC04 CC20
4J002 AA031 BC121 CC041 EB006
EB007 EN136 EQ016 ES007
EU027 EU186 EU216 EV216
EV236 EV296 EV297 EW176
EY006 EZ006 FD206 FD317
GP03

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L13: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 9, 2002

PUB-NO: JP02002131898A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 2002131898 A](#)

TITLE: POSITIVE RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

PUBN-DATE: May 9, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANNA, SHINICHI

KODAMA, KUNIIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

APPL-NO: JP2000327424

APPL-DATE: October 26, 2000

INT-CL (IPC): [G03 F 7/004](#); [C08 K 5/00](#); [C08 L 101/12](#); [G03 F 7/039](#); [H01 L 21/027](#)

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation sensitive composition which is improved in application uniformity and stationary wave in lithography using a short-wavelength light source for exposure capable of ultra-microfabrication and a positive chemical amplification resist.

SOLUTION: The positive radiation sensitive composition contains (A) a resin which is decomposed by the action of an acid to increase the solubility in an alkali developing solution, (B) a compound which generates an acid by the irradiation of an active light or a radiation, (C) an organic basic compound, (D) a solvent and (E) a surfactant which is decolored by the irradiation of an active light or a radiation. The amount of the surfactant (E) is in the range of 50-5000 ppm of the positive radiation sensitive composition.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L13: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 9, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2002-541901

DERWENT-WEEK: 200304

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Positive radiation sensitive composition used in lithography comprises surface active agent decolored by irradiation with light or radiation

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FUJI PHOTO FILM CO LTD

FUJF

PRIORITY-DATA: 2000JP-0327424 (October 26, 2000)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 2002131898 A</u>	May 9, 2002		063	G03F007/004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2002131898A	October 26, 2000	2000JP-0327424	

INT-CL (IPC): C08 K 5/00; C08 L 101/12; G03 F 7/004; G03 F 7/039; H01 L 21/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002131898A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A positive radiation sensitive composition includes (A) a resin decomposed by the action of acid and increasing its solubility to alkali developing liquid, (B) a compound producing acid by the irradiation of active ray of light or radiation, (C) an organic basic compound, (D) a solvent, and (E) a surface-active agent decolored by the irradiation of the active ray of light or radiation.

DETAILED DESCRIPTION - A positive radiation sensitive composition includes (A) a resin decomposed by the action of acid and increasing its solubility to alkali developing liquid, (B) a compound producing acid by the irradiation of active ray of light or radiation, (C) an organic basic compound, (D) a solvent, and (E) a surface-active agent decolored by the irradiation of the active ray of light or radiation. (E) comprises 50 - 5000 ppm of the composition. (E) contains a fluorinated alkyl group, and is decolored by the irradiation.

USE - Effectively used in manufacture of semiconductors and lithography.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POSITIVE RADIATE SENSITIVE COMPOSITION LITHO COMPRISE SURFACE ACTIVE
AGENT IRRADIATE LIGHT RADIATE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P84 U11 V04

CPI-CODES: A08-M08; A08-S01; A08-S02; A12-E01; A12-L02B2; G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L03-H04E2; L04-C05;

EPI-CODES: U11-A06A; V04-R01A1;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0000 ; S9999 S1434 ; L9999 L2391 ; L9999 L2095*R ; M9999
M2095*R ; S9999 S1605*R Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8684 Q8673
Q8606 ; B9999 B4386 B4240 ; K9847*R K9790 ; K9790*R ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999
Q7476 Q7330 Polymer Index [1.3] 018 ; A999 A204 Polymer Index [1.4] 018 ; A999 A475
Polymer Index [1.5] 018 ; D01 D11 D10 D69 F* 7A ; A999 A566*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-153980

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-429270

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)